

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Liberec 2007

Olga Helebrantová

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ

Katedra: Textilní materiálů

Obor studia: Textilní materiálové inženýrství

**ZMĚNY DYNAMICKÝCH MODULŮ
KEVLARU V LIVEM UV ZÁŘENÍ A
CHORNANU SODNÉHO**

**CHANGE DYNAMIC MODULES
KEVLAR OF TO SOLAR RADIATION AND
SODIUM HYPOCHLORITE**

Vedoucí diplomové práce: Ing. Miroslava Maršálková

Konzultant:

Rozsah práce a příloh:

Počet stránek:

Počet obrázků:

Počet příloh:

V Liberci, dne 11.5.2007

P r o h l á š e n í

Prohlašuji, že předložená *diplomová (bakalářská)* práce je původní a zpracoval/a jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušil/a autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním *diplomové (bakalářské)* práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byl/a jsem seznámen/a s tím, že na mou diplomovou (*bakalářskou*) práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové (*bakalářské*) práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové (*bakalářské*) práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své diplomové (*bakalářské*) práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci, dne 09. 05. 2007

.....

Poděkování

Touto cestou děkuji vedoucí mé diplomové práce, Ing. Miroslavě Maršálkové a také panu Ing. Janu Grégrovi za podmětné rady, náměty a trpělivost při mé práci. Dále bych chtěla poděkovat lidem na katedře KTM za ochotu a pomoc.

Chtěla bych také poděkovat svým rodičům a kamarádům, kteří mě po dobu mého studia podporovali.

Anotace

Tato práce se zabývá studiem změn dynamických modulů Kevlaru vlivem UV-záření a chlornanu sodného.

Práce je rozdělena do dvou částí. V první části jsou uvedeny teoretické informace. V druhé části je proveden experiment, kde bylo provedeno měření a vyhodnocení dynamických modulů na přístroji DMA (dynamická-mechanická analýza).

Dynamické moduly byly měřeny u multifilu při různých frekvencích zatěžování. Dále byl Kevlar vystaven UV-záření, pro urychlení procesu degradace, kdy dochází k praskání řetězců, a tím k poklesu mechanických vlastností. Kevlar byl také vystaven účinku chlornanu sodného, kdy docházelo k porušení struktury.

Účinky UV-záření a chlornanu sodného na povrch Kevlaru jsou zdokumentovány pomocí rastrovacího mikroskopu.

Annotation

This thesis deal with study changes dynamic modulus Kevlar influence to UV-radiation and sodium hypochlorite.

Thesis is separated into two parts. In the first part is theoretical information. In the second part is done the experiment. There was made measuring and evaluation of dynamic modulus on DMA (dynamic-mechanical analysis).

Dynamic modulus was measuring on multifilament yarn for variety of frequency straining. Next Kevlar was irradiation UV-radiation for speeding degradation and there is cracking of strings and fall mechanical characteristics. Kevlar was put in sodium hypochlorite where failure structure came.

Effect UV- radiation and sodium hypochlorite on surface was processed with using scanning electron microscope.

Klíčová slova

Kevlar	Kevlar
Dynamické moduly	dynamic modulus
UV-záření	UV-radiation
Chlornan sodný	sodium hypochlorite
Dynamická mechanická analýza	dynamic-mechanical analysis
Degradace	degradation
Rastrovací mikroskop	scanning elektron microscope

Seznam použitých zkratek

DM		dolní mez
E^*	[MPa]	počáteční modul pružnosti
E'	[MPa]	reálná část modulu pružnosti
E''	[MPa]	imaginární část modulu pružnosti
F	[N]	absolutní síla
FFT		transformace
Fr	[N]	relativní síla
G	[J]	volná entalpie
H	[J]	entalpie
HM		horní mez
ΔH	[J]	změna entalpie
lo	[mm]	upínací délka
l	[mm]	délka vlákna
T	[tex]	jemnost
t	[den]	čas
$\tan \delta$	[-]	ztrátový činitel
S	[mm ²]	plocha příčného řezu vlákna
δ	[rad]	ztrátový úhel
ε	[%]	tažnost vlákna (příze)
σ	[Pa]	napětí
ρ	[kg/m ³]	hustota

Obsah:

1	Úvod.....	10
1.1	Kevlar.....	11
1.1.1	Příprava.....	12
1.1.2	Zvláknění.....	12
1.1.3	Struktura Kevlarových vláken.....	14
1.1.4	Vlastnosti.....	15
1.1.5	Použití vláken.....	17
1.2	Mechanické vlastnosti vláken.....	19
1.2.1	Mechanické namáhání vláken.....	19
1.2.2	Jednoosá deformace v tahu.....	20
1.3	Druhy deformací.....	22
1.3.1	Hysterezní křivka.....	24
1.4	Termická analýza.....	25
1.4.1	Dynamicko-mechanická analýza (DMA DX04T).....	26
1.4.2	Diferenční kompenzační kalorimetrie (Metoda DSC).....	30
1.5	Rastrovací mikroskop.....	31
1.6	Atlas UVCON.....	31
2	Experimentální část.....	33
2.1	Trhací zkoušky.....	35
2.1.1	Pevnost a tažnost multifilu.....	35
2.1.2	Pevnost a tažnost vláken.....	36
2.2	DSC.....	37
2.2.1	Program měření.....	37
2.2.2	Způsob měření.....	37
2.3	IČ spektrální charakteristika Kevlaru.....	39
2.3.1	Postup měření.....	39
2.3.2	Popis IČ spekter.....	39
2.3.3	Výsledky IČ spektrální analýzy.....	39
2.4	DMA.....	41
2.4.1	Parametry nastavení přístroje.....	41
2.4.2	Způsob měření.....	41
2.4.3	Vliv frekvence na strukturu vlákna Kevlar.....	41

2.4.4	Vliv UV-záření na strukturu vlákna Kevlar.....	50
2.4.5	Vliv chlornanu sodného na vlastnosti vlákna Kevlar	53
2.5	Rastrovací mikroskop	57
2.5.1	Vliv chlornanu sodného na strukturu Kevlaru	57
2.5.2	Vliv UV-záření na strukturu Kevlaru	62
3	Závěr	63

1 Úvod

Vlákno Kevlar patří mezi syntetické polymery a bylo vyvinuto ve vývojové textilní laboratoři firmou DuPont a roce 1970 bylo představeno světu.

Kevlar se stal nezastupitelným vláknem v různých oborech díky vysoké pevnosti a nízké hmotnosti, vysoké tepelné stabilitě, vysokému modulu atd. Patří mezi speciální vlákna, která se stále více používají k výrobě kompozitních materiálů. Dlouhou dobu byl jediným materiálem neprůstřelných vest a balistických ochran.

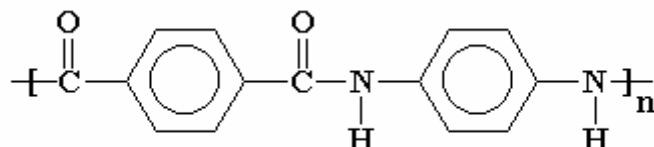
Na trhu existuje kromě Kevlaru také vlákno zvané Technora. Jedná se o aromatický kopolymer vyráběný firmou Teijin . Toto vlákno je flexibilnější při zachování vysoké pevnost.

Kevlar se vyrábí ve formě stříže (staple), nekonečného hedvábí (filamentu) nebo drti (pulp). Je používán k náhradě azbestu ve spojovém a brzdovém obložení a v různých druzích automobilových hadic i v kordech pneumatik. Uplatnění našel i v optických kabelech, ale také v kompozitních strukturách pro lehké pancéřování vozidel, při výrobě letadel, lodí a sportovního zboží.

Zkoumání vlastností Kevlarových vláken a vytváření nových modifikací pokračuje dodnes. Cílem této diplomové práce je popsat vlivem UV - záření a chlornanu sodného na dynamické moduly vlákna Kevlar.

1.1 Kevlar

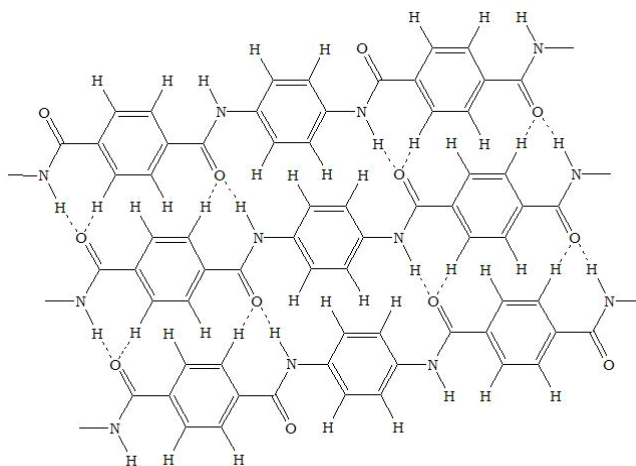
Kevlar patří do skupiny aramidů, aromatických polyamidů. Aromatické polyamidy jsou lineární syntetické makromolekuly s aromatickými jádry spojenými amidovými vazbami (-CO-NH-) viz obr 1. Makromolekula polymeru tvoří stovky monomerních jednotek.



Obrázek 1: Struktura vlákna Kevlar

Kevlar řadíme mezi vysoce výkonná vlákna, která se vyznačují vysokou pevností a vysokým počátečním modulem pružnosti E .

Původně mělo toto vlákno nahradit ocel. Oproti oceli je lehký a flexibilní. Na rozdíl od jiných vysoce pevných materiálů jako je např. uhlík, keramika, sklo má vysokou odolnost v ohybu, tudíž umožňuje snadné textilní zpracovávání [1].



Obrázek 2: Struktura Kevlaru

Aromatická jádra, stejně jako u všech ostatních aramidů, zajišťují Kevlaru vysokou tepelnou stabilitu viz obr. 2. Propojením aromatických jader v poloze para, získává Kevlar vysokou pevnost a modul.

Tuhé a neohybné polymerní řetězce Kevlaru jsou napříměny ve směru rovnoběžném s osou vláken. Molekuly vytvářejí tuhé, protažené rovinné vrstvy navzájem vázány vodíkovými můstky. Tyto vrstvy jsou navršeny na sebe (radiální uspořádání) a slabě vázány Van der Walsovými silami. Díky tuhým řetězcům aramidů dochází k omezení rozpustnosti a způsobí **netavitelnost vlákna**. Vlákná se nejdříve rozkládají [1].

Velikosti vazebných energií:

- van der Waalsovy síly mezi benzenovými jádry: cca 10 kJ/mol,
- vodíková vazba stanovená v polypeptidech mezi $-NH$ a $-C=O$ cca 12 kJ/mol,
- energie kovalentních vazeb mezi atomy $C-C$ cca 345 kJ/mol, $N-H$ cca 390 kJ/mol,
- $C-N$ cca 305 kJ/mol.

Při tepelném a mechanickém namáhání můžeme nejprve tedy rozrušit Van der Waalsovy síly mezi benzenovými jádry, při o málo vyšší energii rozrušíme vodíkové vazby mezi $-NH$ a $-CO$ skupinami, a teprve při podstatně vyšších energiích namáhání může dojít k narušování klasických kovalentních chemických vazeb [11].

Vlivem omezení rotace $C-N$ vazeb dochází v para-aramidech ke vzniku zlatavé barvy těchto vláken.

1.1.1 Příprava

Příprava poly (p-fenylentereftalamidu) spočívá v reakci p-fenylendiamidu s dichloridem kyseliny tereftalové v prostředí směsi hexamethylfosforamidu $PO [N(CH_3)_2]_3$ a N-methylpyrrolidonu (v poměru 2:1) při $-10^\circ C$ [7].

1.1.2 Zvlákňování

Vlákná se zvlákňují **pouze z roztoků** obsahujících silná organická rozpouštědla nebo koncentrované anorganické kyseliny, protože většina aromatických polyamidů degraduje před dosažením teploty tání.

Pro výrobu vláken se roztoky zvlákňují **dry-jet-wet** systémem viz obr. 4. Při zvlákňovacím procesu je roztok polymeru extrudován zvlákňovací tryskou přes

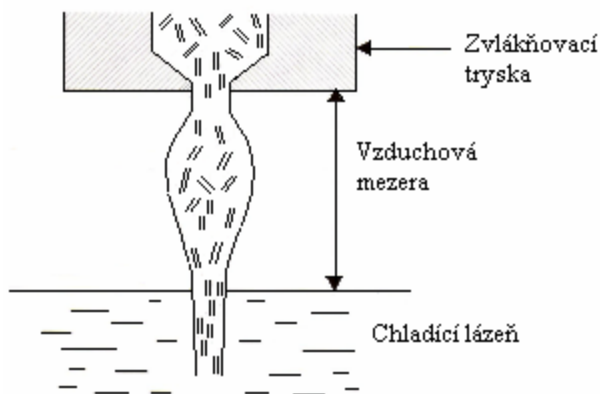
vzduchovou mezeru do koagulační lázně. Koagulační filamenty se následně perou, neutralizují a suší.

Pro zvlákňování se používá 10-20% roztok polymeru v kyselině sírové H_2SO_4 . Roztok je zahřátý na 80°C a je převážně v nematické fázi viz obr. 3.



Obrázek 3: Nematická struktura polymeru

Průtah probíhá ve vzduchové mezeře mezi tryskou a koagulační fází, kde dochází k paralelnímu uspořádání tyčinkovitých makromolekul rovnoběžně s osou vlákna. Roztok se vytlačuje do ledové vodní lázně, v níž se kyselina vymyje. Dloužení za tepla zlepší orientaci řetězců a zvýší modul. Vlákná se zpracovávají při vysoké teplotě a při vysokém napětí, jejichž následkem je vysoký stupeň orientace. Výroba vláken je finančně nákladnější záležitost, z důvodu odstraňování kyseliny z vody.



Obrázek 4: Schéma zvlákňování z roztoku dry-jet-wet

Dry-jet-wet systém se liší od zvlákňování mokrým způsobem tím, že zvlákňovací tryska je ponořena do lázně. U mokrého způsobu je spřádací roztok vystaven koagulaci ještě ve spřádací trysce, což omezuje dloužení produktu. Dry-jet-wet umožňuje udržet zvlákňovací roztok při vyšší teplotě než je obvyklé

u běžných roztoků. U tohoto způsobu zvláknování vzduchová mezera určí vyšší stupeň molekulové orientace a větší stupeň nadloužení [1].

1.1.3 Struktura Kevlarových vláken

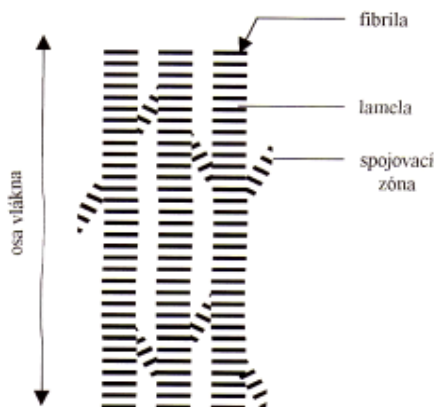
Modely struktury Kevlaru byly navrženy na základě experimentálních měření. Jedná se o krystalickou, fibrilární, vrstvenou strukturu a strukturu „pokožka-plášť“.

Krystalická struktura

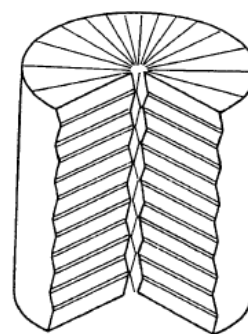
Textilní vlákna považujeme za polykrystalické agregáty s nepatrnými krystalickými útvary – **krystality**, které jsou orientovány do směru osy vlákna. U chemických vláken orientaci provádíme dloužením. Kevlar patří mezi vysoce orientované krystalické polymery.

Fibrilární struktura

Vlákna mají vysoce orientovanou fibrilární strukturu viz obr.5. Štěpí se lehce na fibrily při odírání. Existence mezifibrilárních vazeb byla dokázána leptáním vláknové struktury v 96% H_2SO_4 . Vysoce krystalický a uspořádaný fibrilární stav má za následek vysokou pevnost a vysoký modul pružnosti. Předpokladem fibrilární struktury je existence krystalické struktury.



Obrázek 5: Fibrilární struktura



Obrázek 6: Vrstvená struktura

Vrstvená struktura

Struktura, která charakterizuje příčné (transverzální) pruhy viz obr. 6. Tyto pruhy jsou viditelné optickým mikroskopem.

V podélném vlákenném řezu byly pozorovány dva typy axiálních pruhů v periodicitách 500 a 250nm. Tento model znázorňuje, že střídající se pruhy jsou uspořádané v každém listu rovnoměrně. Mezi střídajícími se pruhy se nachází úzká přechodová oblast.

Pokožka –jádro

U aramidů je projevuje efekt „pokožka-jádro“(skin efekt). V pokožce je jiná orientace a jiné uspořádání řetězců než v jádře. Důvodem je zřejmě to, že nematická struktura se v průběhu koagulace mění. Tyčinky se uspořádávají ve směru osy vlákna.

Vzájemný vztah struktury a vlastností

Některé důležité vlastnosti jako tahové a mechanické jsou funkcí vlákenné struktury. Tuhost Kevlarových molekul, lineární řetězce, intermolekulární vodíkové můstky, vysoký stupeň orientace a vysoká krystalinika určují vynikající vlastnosti vláken. Zatímco krystalické defekty, vrstvená a „skin-core“ efekt přednosti omezují [8].

1.1.4 Vlastnosti

Modifikace vlákna závisí na variantách zvláknování a tepelném zpracování vlákna. Aromatické polymery se vyznačují termostabilitou při vyšších teplotách (dolní mez 200°C), vysokou pevností, sníženou hořlavostí a dobrou chemickou odolností.

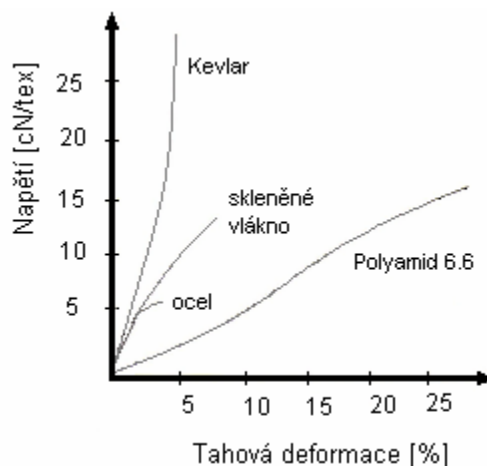
Tyto vlastnosti jsou podmíněné jejich vysokou relativní molekulovou hmotností a vysokou organizovatelností řetězců do širokých lamelárních struktur. Pevnost a modul pružnosti jsou dány vysokou orientací celého systému.

Mechanické vlastnosti

Kevlar má nízkou odolnost vůči axiálním tlakovým namáháním, v důsledku anizotropie a nízké smykové tuhosti.

Tlakové zatížení je přenášeno slabými vodíkovými můstky. Ke zlepšení kompresních vlastností přispívá zesílení v příčném směru nebo povrchové roubování tenké vrstvy materiálu s vysokým modulem. Při stlačení aramidů vznikají kolénka, které začínají v místech se sníženou orientací. Proces začíná u povrchu vláken a pokračuje dovnitř [1,6].

Tahové zatížení je přenášeno kovalentními vazbami. Jak je vidět na obr. 7, kevlarová vlákna vykazují největší pevnost ze všech uvedených vláken.



Obrázek 7: Porovnání deformačních křivek různých vláken

Termické vlastnosti

Pevnost a modul vlákna klesá s rostoucí teplotou. Kevlarová vlákna zůstávají relativně pevná. Ztrácí pevnosti po 48 hodinách na suchém vzduchu při 180°C .

Kevlarová vlákna mají vynikající termickou dimenzionální stabilitu (nízké srážení při vysoké teplotě). Aramid je zcela stabilní do 150°C, s malou ztrátou pevnosti po 200°C a 30 %-ní ztrátou při 250°C (po 8 hodinách). Rozkládají se při teplotě asi 425°C [1,8].

Chemická odolnost

Kevlarová vlákna mají nadměrně dobrou chemickou odolnost. Avšak silné kyseliny a silné zásady při stoupající teplotě nebo při vysoké koncentraci rozrušují strukturu vláken. Vlákna jsou citlivá na hydrolýzu, kdy dojde ke štěpení hlavních řetězců a dojde ke ztrátě pevnosti. Vlákně se rozloží v alkalických podmínkách nebo když je vystavený účinku chlóru [8].

Fotodegradace

Kevlar podléhá fotodegradaci vlivem slunečního záření jak viditelného, tak vlivem ultrafialového světla, kdy dochází k praskání řetězců, a tím ke snižování hodnot mechanických vlastností. Tomu lze zabránit pokrytím povrchu kompozitu vrstvou absorbující světlo [1,6].

K fotochemickým reakcím dochází u polymeru následkem světelné energie. Na polymery má největší vliv záření o vlnové délce 290 až 400nm, jehož podíl je 5% z celkové sluneční radiace dopadající na povrch Země.

Velikost změn mechanických vlastností a hmotnostního úbytku polymeru závisí zejména na intenzitě dopadající **sluneční energii**. V teplém období u nás dopadá na zemský povrch asi 75% celkové sluneční energie, ve studeném období zbytek.

Aromatické kruhy absorbují záření až do **délek 350nm**, které poškozuje vlákno (typ A). Molekula se dostane do nestabilního stavu a může dojít k roztržení vazby, pokud částice nepřenesou přebytečnou energii. Absorbovaná energie nemusí vyvolat energii na místě, ale může být vedena podél řetězce a napadnou slabší místa [6].

UV- záření

UV-záření je elektromagnetické záření s vlnovou délkou kratší než má viditelné světlo, avšak delší než má rentgenové záření. Tato oblast elektromagnetického spektra se dělí na blízké ultrafialové záření o vlnové délce (200 - 400 nm) a daleko ultrafialové záření (10 - 200 nm) resp. energií mezi 3,1 a 250eV (elektronvolt).

Z hlediska biologických účinků UV- záření se často používá dělení na spektrální oblasti:

- Dlouhovlnné UVA pro vlnové délky (315 - 400 nm)
- Středněvlnné UVB pro vlnové délky (290 - 315 nm)
- Krátkovlnné UVC pro vlnové délky (100 - 290 nm) je absorbováno ozónovou vrstvou a na zemský povrch nedopadá.

Kromě UVC záření ozón absorbuje i velkou část UVB, což znamená, že UV-záření na zemi je tvořeno UVA (90-90%) a malou částí UVB (1-10%) [12].

1.1.5 Použití vláken

Kevlar se používá k výrobě:

- Ochranných oděvů pro hasiče z důvodu vysoké odolnosti vůči teplotám.
- Aramidových pracovních rukavic (Často se využívají směsi meta a para-aramidů. Meta-aramidy tvoří tepelnou bariéru výplňkové vrstvy (plsti) a para-aramidy zajišťují integritu textilie).

- Ochranných textilií odolných vůči rázovému namáhání (balistická odolnost). Odolává rázovému namáhání jak při nízkých, tak i vysokých rychlostech. Při pronikání střely se nevytvoří hladká vrstva nataveného polymeru, a proto je vhodné k výrobě ochranných textilií odolných vůči rázovému namáhání
- Kordů do pneumatik (kvůli stálosti modulu pružnosti)
- Kompozitů - vyztužování pneumatik, hadic, dopravních pásů, kabelů a řemenů. Dále se používají jako tkané textilie pro letectví, kosmonautiku, oděvy pro šermíře. Používají ho přední světoví výrobci automobilů do spojkového obložení [8]. [7].

Kevlar se vyrábí v různých variantách. Jejich označení, vlastnosti a oblasti v jakých se nejčastěji používají je naznačeno v tabulce I [6,10].

Tabulka I: Přehled jednotlivých druhů Kevlaru

Typ Kevlaru	Vlastnosti	Použití
Kevlar 29	Modul E menší než sklo	Nejvíce používané vlákno (ochranné oděvy, neprůstřelné vesty, lana, náhrada azbestu, kompozity)
Kevlar 49	Větší modul E než skleněné vlákno	Aplikace v leteckém průmyslu.
Kevlar 68	Modul E o 10-15% menší než Kevlar 49	Zpevnění optických kabelů.
Kevlar 100 Kevlar 119	Barvený Kevlar O 20% větší prodloužení než Kevlar 29	Barevná vlákna Zpevnění elastomerů (klíkové řemeny)
Kevlar 129	O 15-20% větší pevnost oproti Kevlaru 29 a o 30-35% větší modul než Kevlar 49	Balistické aplikace (neprůstřelné vesty)
Kevlar 149	Největší modul E (146GPa) ze všech druhů Kevlarů	Aplikace v leteckém průmyslu
Kevlar 159	Největší houževnatost ze všech Kevlarů	Pro vnitřky nákladních letadel

1.2 Mechanické vlastnosti vláken

Mechanické vlastnosti vláken patří mezi základní charakteristiky, které rozhodují o použití textilních vláken. Mezi nejdůležitější vlastnosti vláken patří: pevnost, tažnost, odolnost vůči oděru, mačkavost atd.

Mechanické charakteristiky jsou závislé na chemickém složení vláken (typu a intenzitě mezimolekulových vazeb) molekulové hmotnosti polymerních řetězců (M_n) a podmínkách zvlákňování resp. fixace (krystalinitě X , orientaci krystalické fáze f_c , orientaci amorfní fáze f_a).

Většinou se měří odezva na vnější síly resp. deformace ve zvoleném způsobu namáhání. Volí se buď **jednoosé** namáhání (tah, tlak) nebo **víceosé** namáhání (krut, ohyb). S ohledem na opakování se rozlišuje namáhání prosté a cyklické a s ohledem na čas jde o statické, časově závislé (relaxace napětí, creep) a dynamické namáhání. Záleží také na tom, zda jde o namáhání do přetrhu (ultimativní) nebo v oblastech kdy nedochází k porušení vláken. Existuje velké spektrum různých způsobů namáhání, které poskytují různé informace o mechanických projevech vláken [1].

K zjištění souvislostí mezi deformací, napětím a časem se používají různé pružino-pístové modely, u kterých se využívá Hookova a Newtona zákona.

Bohužel pro textilní vlákna nebyly dosud nalezeny takové materiálové konstanty, které by jednoznačně charakterizovaly deformační chování vláken a souvisely definovaně s jejich strukturou. Jejich vnitřní struktura je příliš komplikovaná. Proto se běžně hodnotí ty parametry, které je možno stanovit pomocí jednoduchých zkušebních zařízení - trhacích přístrojů [1].

1.2.1 Mechanické namáhání vláken

Mechanické vlastnosti vláken popisují schopnost těles změnit tvar či objem působením vnějších sil. Podle působení vnějších sil lze hovořit o namáhání na:

- tah,
- tlak,
- ohyb,
- krut.

Tyto druhy namáhání se většinou vyskytují v **kombinaci** (tah – příčné stlačení u vláken v zakrucované niti). Laboratorně se tato namáhání zkoumají odděleně, přičemž **normovány jsou pouze zkoušky pevnosti v tahu**.

Během mechanického namáhání dochází ve vláknech ke změně tvaru – deformaci, která je závislá na:

- velikosti zatížení,
- rychlosti namáhání,
- době trvání.

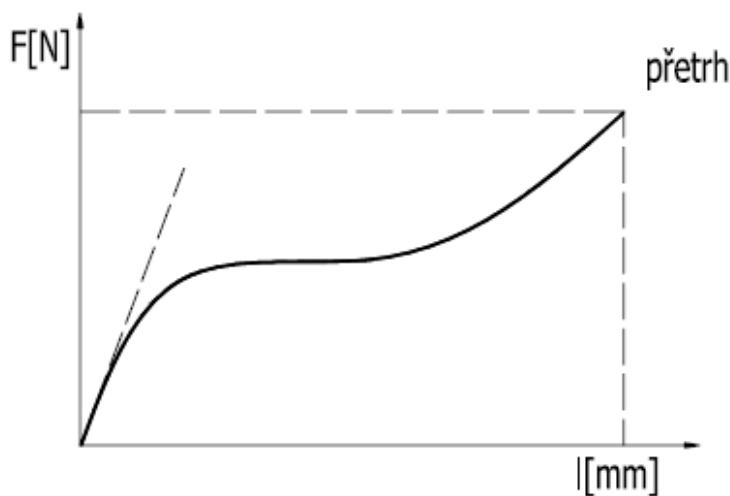
1.2.2 Jednoosá deformace v tahu

V těchto zkouškách je vlákno zatěžováno až **do přetrhu** a je sledována závislost mezi silou a protažením vlákna. Charakteristickými hodnotami pracovního diagramu je počáteční modul E [MPa] (derivace v počátku) a souřadnice bodu přetrhu tj. pevnost P [N] a tažnost ε [%] [1].

Pro vyrovnání zobloučkování vláken, zatěžujeme vlákna před vlastní zkouškou základní malou silou F_0 [N], nazývanou **předpětí** a jeho velikost je stanovena normou.

Pevnost a tažnost

Závislost napětí na prodloužení vlákna je znázorněná na tahové křivce viz obr. 8. Tato závislost se měří na dynamometru (trhačce).



Obrázek 8: Tahová křivka při namáhání v tahu

Pevnost materiálu P [N] je definován jako největší (mezí) napětí, které způsobí rozdělení materiálu na dvě části. K porovnávání vláken se používá tzv. relativní pevnost F_r , resp. f [N/tex], [cN/dtex] a je vyjádřena jako síla F [N] na jednotku jemnosti T [tex] .

$$F_r = \frac{F}{T} = \frac{F}{S\rho} = \frac{\sigma}{\rho} \quad (1)$$

Napětí σ [N/mm²] je vyjádřeno jako síla F [N] na jednotku plochu příčného řezu S [mm²]

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (2)$$

Při porovnávání vláken pro technické použití je třeba znát údaje o pevnosti s ohledem na jejich hustotu ρ [kg/m³]. Při stejném napětí σ [N/tex] vyjde pro vlákna s vyšší hustotou relativní síla F_r [MPa] menší. Toto může být zdrojem nedorozumění při porovnávání pevnosti vláken.

$$\sigma = \frac{F_r}{\rho} \quad (3)$$

Tažnost materiálu ε [%] je definována jako největší protažení, které je dosaženo při přetrhu vzorku a je dána vztahem:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} * 100 \quad (4)$$

Kde l je délka vlákna při přetrhu [mm] a l_0 je upínací délka vlákna [mm].

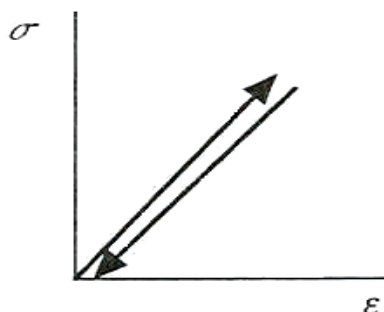
Modul pružnosti E_p [MPa] je první derivací funkce tahové (pracovní) křivky, jinými slovy **tečna ke křivce v počátku**. Většinou ji konstruujeme graficky, změříme úhel α , úhel který svírá tečna s osou x a vypočítáme $\tan \alpha$. Modul je charakterizován jako odpor materiálu vůči deformaci. V různých typech mechanických zkoušek lze stanovit různé moduly, např. modul v tahu, modul ve smyku. Čím je modul látky vyšší, tím vyššího napětí je potřeba k dosažení dané deformace.

Ve vláknech existuje velká anizotropie, což se projevuje tím, že moduly ve směru osy vlákna jsou řádově větší než moduly ve směru kolmém na osu vláken.

1.3 Druhy deformací

Jedná se o mechanické projevy, které se vyskytují u většiny vláken. Tyto deformace jsou časově závislé.

Pružná (elastická) deformace



Obrázek 9: Pružná deformace

Patří mezi deformace vratné viz obr. 9. Přestane-li síla působit, vrací se elastické těleso téměř okamžitě do původního stavu. Pružná deformace vzniká jako výsledek deformace meziatomových vzdáleností a valenčních úhlů v řetězcích polymeru. U vláken vznikne pružná deformace pouze při velmi malých protaženích.

Reologicky se pružná deformace modeluje Hookeovým členem, tedy pružinou s modulem pružnosti E . Platí Hookův zákon, podle něhož jsou napětí σ a deformace ε úměrné:

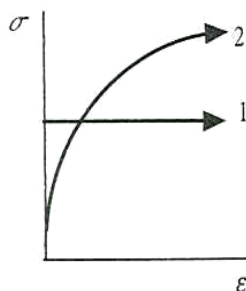
$$\sigma = E * \varepsilon \quad (5)$$

kde σ je napětí, nebo-li síla na jednotku plochy [N.m^{-2}], ε je deformace [m.m^{-1}] a E je konstanta úměrnosti [N.m^{-2}], kterou tedy při měření prodloužení označujeme jako modul pružnosti, E-modul nebo Youngův modul. Modul pružnosti závisí na druhu materiálu, teplotě době a rychlosti zatěžování. Čím menší je modul pružnosti, tím vyšší je pružnosti závisí u makromolekulárních látek dále na prostředí a čase.

Modul pružnosti se silně mění s teplotou. Průběh závislosti modulu pružnosti na teplotě je současně určován nadmolekulární strukturou polymeru.

U krystalických polymerů nacházíme v závislosti modulu pružnosti na teplotě dva zlomy a to v oblasti teploty zesklenní T_g a teploty tání T_m . Čím vyšší má stupeň krystalinity polymer, tím je změna v oblasti T_g méně patrná, a tím k větší změně dochází při teplotě tání [1].

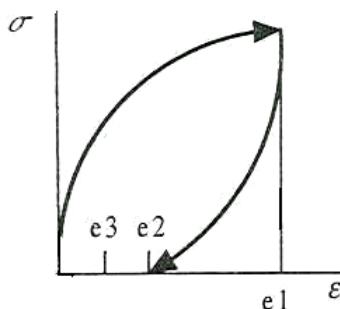
Plastická deformace



Obrázek 10: Deformace plastického členu (1) při konstantní rychlosti deformace, (2) při konstantní rychlosti zatěžování

Tyto typy deformace patří mezi dokonale nevratné viz obr. 10. Plastická deformace vzniká vlivem nevratných prokluzů segmentů makromolekul. Při vyšších úrovních deformace dochází i k praskání primárních vazeb a k plastickému toku až do porušení. Vlivem vnějších mechanických sil nastávají smykové posuny řetězců, čímž se zpevní struktura [1].

Viskoelastická deformace



Obrázek 11: Křivka zatížení, odlehčení

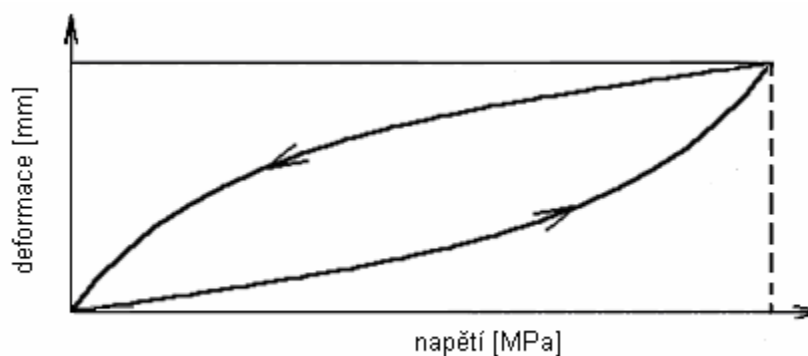
Tyto deformace patří mezi deformace nevratné viz obr.11. Při mechanickém namáhání pod mezí kluzu se krystalické oblasti chovají elasticky a v amorfních oblastech dochází k viskóznímu toku. Látka jako celek vykazuje současně oba typy chování, je viskoelastická. Doba viskoelastické deformace závisí na dobách relaxace polymerních segmentů.

Mezi vlastnosti reálně viskoelastické látky patří: látka si pamatuje deformační historii, po zatížení okamžitá i časově závislá deformace, část deformační práce se akumuluje a část se mění v teplo [1,4].

1.3.1 Hysterezní křivka

Vlákna jsou schopna ve větší nebo menší míře vracet se po deformaci do původních rozměrů a původního tvaru. Cyklickým zatěžováním a odlehčováním vláken zůstává určitá deformace vláken trvalá. Dalším zatěžováním neprobíhá proces deformace vlákna stejně a po uvolnění napětí se vlákno nevrací zpět do původního stavu. Dokonale elastické vlákno by se vracelo stejnou cestou do původního stavu a do původních rozměrů. U nedokonale pružných vláken se uvolňuje jen část energie vložené do vlákna při deformaci.

Křivky napětí-tažnost jsou při zatěžování vlákna odlišné od křivek napětí-tažnost při uvolňování napětí a vzniká hysterezní smyčka viz obr. 12. Plocha smyčky hystereze udává rozdíl v množství spotřebované a navrácené energie. Čím je plocha smyčky větší, tím více energie zůstává po deformaci ve vzorku. Energie se mění na teplo.



Obrázek 12: Hysterezní křivka

1.4 Termická analýza

Při termických metodách jsou sledovány fyzikální nebo fyzikálně-chemické vlastnosti zkoumané látky nebo směsi v závislosti na čase nebo teplotě. Většina metod sleduje např. hmotnost, energii, rozměr, vodivost jako dynamickou funkci teploty.

Základním jevem pro termickou analýzu je změna entalpie ΔH . Každou látku lze charakterizovat obsahem **volné entalpie** G , která je dána vzorcem:

$$G = H - TS \quad (6)$$

Kde H je entalpie, T je absolutní teplo a S je entropie (TS -entropický člen)

Každý systém má z dané teploty snahu dosáhnout takový stav, který odpovídá nižšímu obsahu volné entalpie. Příkladem může být přechod látky z jedné krystalické formy do druhé, která má za dané teploty menší obsah volné entalpie a je tedy stálější. Přeměna je charakterizována teplotou a změnou entalpie, která může být provázena také změnou hmotnosti sledované látky.

Přehled termických metod vhodných pro polymery a vlákna jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II: Přehled termických metod

Zkratka	Sledovaná veličina
DTA	teplotní rozdíl mezi vzorkem a srovnávanou látkou
DSC	množství tepla dodaného vzorku
TGA	změna hmotnosti
DTGA	první derivace změny hmotnosti
DMA	změna mechanické vlastnosti (modul, tuhost)

1.4.1 Dynamicko-mechanická analýza (DMA DX04T)

Dynamicko-mechanická analýza studuje vliv teploty na mechanické vlastnosti polymeru a měří změny rozměru vzorků v závislosti na teplotě při konstantní síle (deformaci) zatížení. DMA lze použít ke určení:

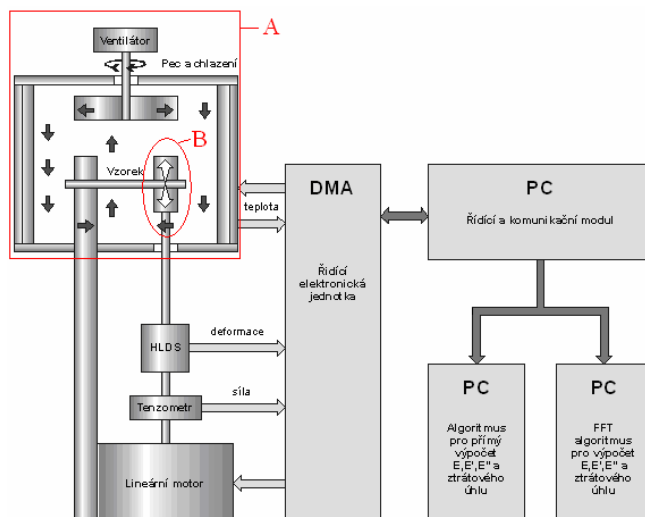
- Teploty skelného přechodu, bodu měknutí a tání
- Mechanických ztrát v materiálu (charakterizuje jeho tlumící schopnost)
- Tečení metodou křepe (postupná změna rozměrů materiálu při zatížení)
- Stupeň krystalizace, míra orientace, bod zesílení
- Dlouhodobou teplotní stabilitu (stárnutí materiálu)

Signály síly a deformace jsou zpracovávány řídicí elektronickou jednotkou, které se zpracovávají programem DMA Grapher. Přístroj DMA je na obrázku 13.



Obrázek 13: DMA na katedře KTM

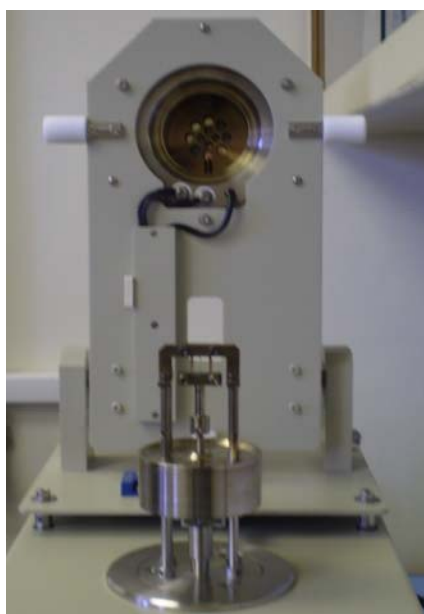
Základem přístroje jsou dvě vyvážená rovnoběžná ramena, uložená na speciálních čepech, umístěných blízko středu ramen. Čepy jsou vysoce přesné torzní pružiny. Mezi ramena se upíná vzorek viz obr. 14(B), 15(B) a 15(C), který vytváří rezonanční systém tj. rezonanční frekvence závislá na modulu a geometrii vzorku. Celé zařízení je umístěno v termostatovaném prostředí viz obr. 14(A) a 15(A), což umožňuje jak izotermní měření tak měření při změně teploty, obvykle od -150°C do 500°C [14].



Obrázek 14: Schéma DMA (A) pec, (B) vzorek



A



B



C

Obrázek 15: Přístroj DMA na katedře KTT (A) pec, (B) detail pece při otevření, (C) upnutí vzorku do čelistí

Dynamické namáhání materiálu

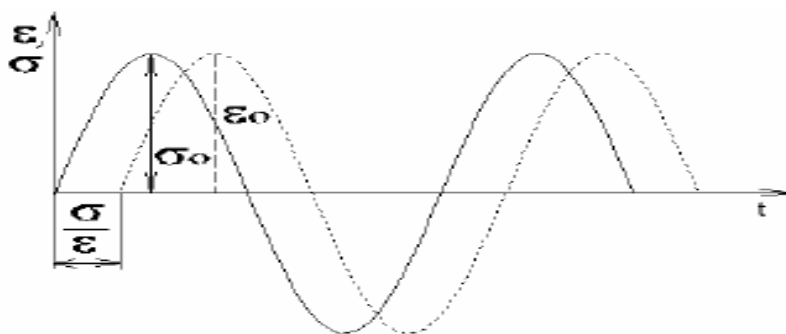
Textilní vlákna nejsou dokonale elastická, a proto lineární úměrnost mezi napětím a deformací je složitější než ho popisuje Hookeův zákon. Deformace vzniká postupně a s dobou zatížení narůstá. Toto posunutí je z důvodu existence amorfních oblastí.

K modelování vlastností viskoelastické látky jsou používány modely ideální pružina a píst.

A - Ideální chování materiálu moduluje ideální pružina. Napětí a deformace jsou ve fázi. Maximální deformace odpovídá maximálnímu napětí.

B - Viskózní látku modeluje ideální píst. Napětí a deformace jsou tzv. kvadratuře (napětí předbíhá deformaci o $\pi/2$). Amplituda napětí na pístu závisí na frekvenci. S rostoucí frekvencí roste odpor pístu vůči harmonickému pohybu. Při maximální a minimální deformaci je napětí nulové. Je-li deformace nulová, nabývá napětí max. a min. hodnot.

U viskoelastické látky při cyklickém namáhání dochází k fázovému posunu mezi deformací a napětím. Deformace se více či méně zpožďuje za napětím. Hodnota leží v mezích od 0 do $\pi/2$ viz obr. 16.



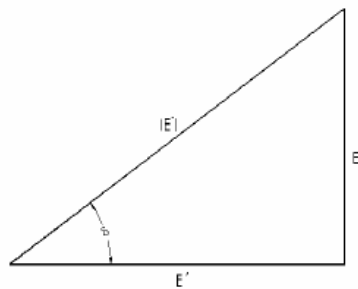
Obrázek 16: Fázový diagram: Časový průběh napětí a deformace

Toto zpoždění lze vyjádřit ztrátovým úhlem δ . Míra mechanických ztrát je vyjádřena poměrem rozptýlené energie a energie, která se uchovává, což je fázový posun - ztrátový činitel $\tan \delta$.

K popisu vlastností viskoelastické látky při dynamickém namáhání se používá komplexní modul E^* , který lze popsat jeho amplitudou E_0 a fází δ nebo složkami E' a E'' .

Viskoelastické odezvy rozdělujeme na dvě komponenty modulu viz obr. 17:

- **reálná část**, která reprezentuje elastický modul E' [MPa]. Modul odpovídá čistě elastickým bezetrátovým deformačním dějům, které v látce probíhají a je mírou energie, která se v látce při deformaci akumuluje a po odlehčení je využita pro částečný návrat do původního stavu (vratná složka)
- **imaginární část**, která představuje viskozitní složku E'' [MPa] tzv. ztrátový modul. Je mírou ztráty energie při deformaci viskoelastické látky. V průběhu deformace se při překonávání vnitřního tření látky část energie nevratně mění v teplo (ztrátová energie).



Obrázek 17: Rozklad absolutního modulu E^* na reálnou E' a imaginární složku E''

$$E^* = E' + iE'' \quad (7)$$

$$E = |E^*| = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (8)$$

$$E' = |E^*| \cos \delta \quad (9)$$

$$E'' = |E^*| \sin \delta \quad (10)$$

K určení průběhu modulu E^* a ztrátového úhlu $\tan \delta$ je možno aplikovat dvě různé metody:

1. Přímé určení modulu z amplitudy kladné a záporné půlvlny síly a deformace.
2. Pomocí Fourierovy transformace (FFT). Výsledkem je průběh modulu a ztrátového úhlu v závislosti na teplotě nebo čase pro každou harmonickou složku.

Pro ztrátový úhel $\tan \delta$ [-] platí vztah:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{E^* \sin \delta}{E^* \cos \delta} \quad (11)$$

1.4.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie (Metoda DSC)

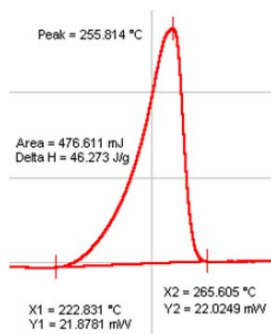
Diferenční snímací (scanovací termická analýza) se používá k zjištění teploty tání zkoumaného materiálu.

U této metody se měří elektrický příkon potřebný k udržení izotermních podmínek. To znamená, že se měří elektrická energie přídavného zdroje, potřebného k vyrovnání teplotních rozdílů mezi zahříváním vzorkem a standardním vzorkem viz obr.18.



Obrázek 18: Standardní a zkoumaný vzorek v peci

Vzorek je zahříván lineárně. Množství uvolněného tepla je úměrná množství elektrické energie spotřebovaného na zahřátí standardního vzorku. Jde tedy o kalorimetrickou metodu. Důležité je při měření použít inertní prostředí, aby při zahřívání nedošlo k degradaci vzorku.



Obrázek 19: Ukázka vyhodnocení píku

Při vyhodnocování měření se vyhodnocuje poloha vrcholu píku, poloha počátku a plocha píku. Plocha píku je úměrná entalpii procesu a stanoví se integrací plochy pod definovaně stanovenou základnou této plochy viz obr.19 [5].

1.5 Rastrovací mikroskop

Rastrovací elektronový mikroskop VEGA TS 5130 viz obr. 20 je určen k pozorování povrchů při velkém zvětšení s velkou hloubkou ostrosti. Obraz povrchu vzorku vzniká pomocí elektronového svazku, který dopadá na povrch zkoumaného vzorku. Vzorek je umístěn v komoře mikroskopu, kde je polohován pomocí manipulátoru.

Zkoumaný objekt se zobrazuje pomocí **elektronové sondy**, která je umístěna v elektronově optickém zařízení tzv. tubusu. Elektronová sonda má tvar kužele a jeho parametry ovlivňují zobrazovací vlastnosti mikroskopu. Čím větší je aperturní úhel, tím širší je kužel, a tím menší je hloubka ostrosti, a tím se více projevují vady objektivu.

Doba snímání obrazu závisí na proudu elektronů, které procházejí sondou. Čím menší proud elektronů tím delší doba snímání.

Další část mikroskopu je komora, do kterého vkládáme vzorek. Manipulátory, které slouží k polohování vzorku. Vakuovaný systém, který zabezpečuje existenci vysokého vakua. A detektory, které jsou schopny rozlišit signály, které vznikají dopadem paprsku na povrch vzorku např. sekundární, zpětně odražené, prošlé elektrony, a tím zajistit lepší obraz a odstranit šum [9].



Obrázek 20: Rastrovací mikroskop

1.6 Atlas UVCON

Atlas UVCON je laboratorní zařízení, ve kterém vystavujeme materiály UV-záření a kondenzaci (bez záření), a tím se snažíme získat informace o působení UV-záření viz obr. 21.

Jako zdroj záření pro urychlení degradace vzorků se používá 8 UV-zářivek. Radiační energie ze zářivek je soustředěná v rozsahu vlnových délek pod 350nm.

Přístroj pracuje pomocí vačky. Druh vačky se volí podle prostředí, které chceme simulovat. Vačka udělá jednu otáčku za 24 hodin. Na tomto přístroji můžeme vzorek vystavit také vlhkosti. Příklad voleného programu: UV- záření 24 hodin; 4 hodiny UV-záření a 4 hodiny kondenzace (bez záření) a jiné kombinace [13].



Obrázek 21: Laboratorní zařízení UVCON

2 Experimentální část

K experimentu bylo použito vlákno Kevlar 29. Tento druh Kevlaru řadíme mezi „nejměkčí“ druhy. Cílem práce je prozkoumat změny dynamických modulů u multifilu vlivem UV- záření a chlornanu sodného.

Nejdříve byly provedeny trhací zkoušky multifilu na laboratorním přístroji TIRA test a trhací zkoušky vláken na přístroji Vibroskop a Vibrodyn. Následně bylo provedeno porovnání naměřených hodnot příze s hodnotami garantovanými firmou.

Kevlar byl také zkoumán metodou DSC k odhadnutí přibližné teploty, z důvodu vhodného tepelného zatěžování při měření pomocí DMA. Dále bylo vyhodnoceno IČ spektrum vlákna pomocí reflexní techniky. Tato technika odhalila, že Kevlar obsahuje v malém procentu přídavné látky, z důvodu lepšího zpracovávání (změkčovadla). Tato složka se odbourává nejdříve. Skupina C=O není v základním řetězci, ale „ukončuje“ řetězec.

K měření změny dynamických modulů bylo použito zařízení DMA na katedře KTM. Důležitý parametr charakterizující materiál je modul pružnosti získaný na trhacím stroji, takto získaný modul pružnosti je zároveň vstupní hodnotou modulu pružnosti při měření na přístroji DMA.

U první série měření byly vzorky zatěžovány silou a byla měřena deformace vzorku. K zatěžování vzorku byly použity frekvence 1, 2, 5, 10, 20, 50 Hz. Malé frekvence jako např. 0,1 Hz nebyly použity z důvodu velmi dobré stability Kevlaru. Maximální hodnota frekvence zatěžování je 20Hz. Při frekvenci 50Hz nebylo možné z hysterezní křivky spočítat ztráty ve zkoumaném vzorku. Vzorky byly měřeny dvěma způsoby a to při volbě průběhu síly:

1. Sine (sinusový průběh), tudíž bylo možné použít vyhodnocení klasickou i FFT metodou.
2. Multi sine (součet více sinusovek), kdy se vyhodnocuje pouze FFT metodou a výsledkem je průběh modulu a ztrátového úhlu.

V druhé sérii byly vzorky vystaveny UV-záření v přístroji UVCON s intervalem 24 hodin. Jedná se o tzv. urychlené měření, kdy dochází k simulaci

přírodního prostředí. Vzorke byly ozařovány 6 dnů a měřeny každý 1den způsobem Multi při frekvencích 1, 2 , 5, 10 a 20 Hz.

Ve třetí sérii byly vzorky vystaveny účinku chlornanu sodného. Pro náš účel bylo použito SAVO, jehož obsah aktivního chlóru byl 50g/l. Při použití této koncentrace se vlákno rozpadlo v průběhu jednoho dne, proto byly zvoleny slabší koncentrace a to 25 g/l 5,55g/l a 2,63g/l.

V připravené lázni s poměrem NaClO 25g/l bylo vlákno natolik poškozeno, že nebylo možné pokračovat v měření na DMA. U zbylých dvou koncentrací byly vzorky měřeny každé 2dny (2, 4, 6, 8 dnů). Vzorky byly měřeny způsobem Sine při frekvenci 1HZ. Multifil byl v některých případech tak porušeno, že větší frekvence bylo nemožné naměřit.

Poškození povrchu vlákna vlivem chlornanu sodného bylo dále prostudováno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Obrázky struktury jsou zdokumentovány v kapitole 2.5.1.

2.1 Trhací zkoušky

Trhací zkoušky vlákna a multifilu byly provedeny podle ČSN norem ČSN EN ISO 5079 a ČSN EN ISO 2062.

2.1.1 Pevnost a tažnost multifilu

Parametry multifilu dodané firmou GRUSCHWITZ jsou uvedeny v tabulce III. Bylo provedeno ověření dodaných hodnot. Zjištěné výsledky jsou uvedeny v tabulce IV.

Pevnost a tažnost multifilu byla měřena na přístroji Tira test 2300. Při trhání byly použity pneumatické čelisti, protože multifil vykazoval velkou pevnost a v běžných čelistech nebylo možné provést zkoušku. Byla použita norma ČSN EN ISO 2062 (80 0700) [2].

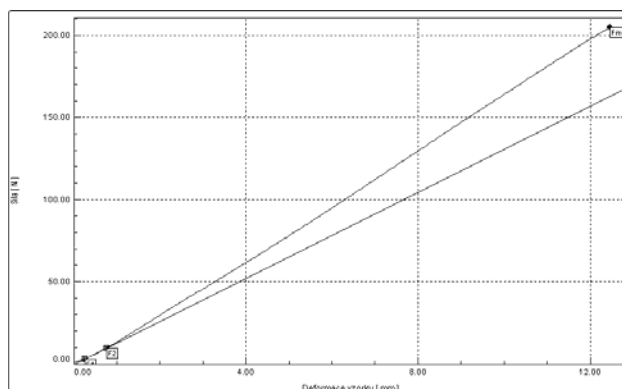
Tabulka III: Parametry multifilu udávané firmou

Jemnost [tex]	Tažnost [%]	Síla [N]	Poměrná pevnost [cN/tex]
44	3	92	208

Tabulka IV: Naměřené hodnoty multifilu

	Jemnost [tex]	Tažnost [%]	Síla [N]	Poměrná pevnost [cN/tex]
střední hodnota	167	6,21	199	119,16
směr.odchylka	1,98	0,34	13,38	-
var. koeficient [%]	1,18	5,43	6,72	-
IS	<165,05;168,94>	<6,00;6,42>	<190,90;207,48>	<115,69;122,8>

Po porovnání hodnot z tabulky III.,IV. je patrné, že hodnoty dodané firmou jsou nadsazené. Jemnost a tažnost je větší než uvádějí a poměrná pevnost je menší. Ukázka takové křivky multifilu je na obr.22.



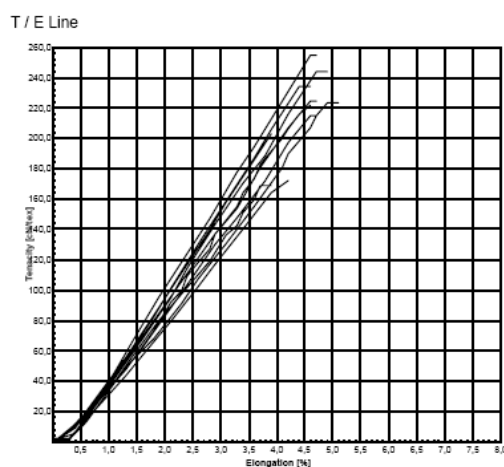
Obrázek 22: Tahová křivka multifílu

2.1.2 Pevnost a tažnost vláken

Pevnost a tažnost vláken byla měřena na přístroji Vibrodyn a Vibroskop na katedře KTM podle normy ČSN EN 5079. Bylo provedeno 40 měření. Počet filamentů v multifílu se pohybuje kolem 1190 vláken. Statisticky zpracované hodnoty vláken jsou v tabulce V. Výsledky jednotlivých měření jsou uvedeny v příloze na CD. Průběh tahových křivek jsou znázorněny na obr.23.

Tabulka V: Naměřené parametry vláken

	Jemnost [dtex]	Síla [cN]	Tažnost [%]	Poměrná pevnost [cN/tex]
střední hodnota	1,40	31,54	4,72	224,58
směr.odchylka	0,15	3,93	0,42	26,76
var. koeficient [%]	10,71	12,23	8,85	11,96
IS	<1,31;1,49>	<29,1;33,97>	<4,46;4,97>	<207,99;241,16>



Obrázek 23: Tahová křivka vlákna Kevlar

2.2 DSC

Touto metodou jsme se snažili zjistit do jakých teplot můžeme materiál tepelně zatěžovat. Parametry nastavení přístroje:

2.2.1 Program měření

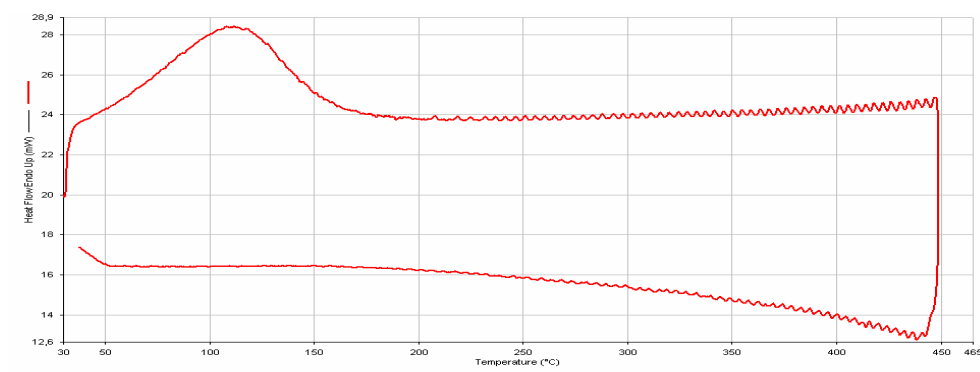
- začátek měření (1min at 30°C),
- zahřívání (heat from 30°C to 450°C at 15°C/min),
- chlazení (cold from 450°C to 30°C at 15°C/min).

2.2.2 Způsob měření

Materiál byl nastříhán na malé části a následně byl zalisován do měřicí pánvičky ručním lisem. Je důležité znát hmotnost vláken. Hmotnost vláken je vstupní parametr pro DSC 6. Z důvodu udržení tepelného spádu na minimum se hmotnost měřených vzorků musí pohybovat mezi 3 až 13 mg (optimální 10mg).

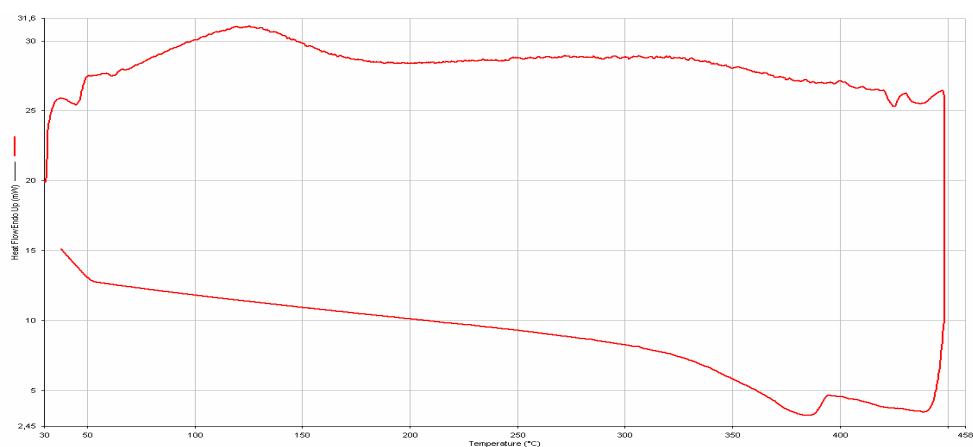
Kevlar byl měřen nejdříve bez odstranění vlhkosti viz obr. 24. Pak po částečné odstranění vlhkosti, kdy bylo vlákno vloženo k silikagelu (P_2O_5) po dobu 2 dnů viz obr. 25 a následně po úplném odstranění vlhkosti pro lepší znázornění průběhu degradace vláken viz obr. 26.

Z obr. 24 je patrné, že Kevlar patří mezi tzv. netavitelná vlákna a začíná postupně degradovat od teploty 200° C. V oblasti teploty 100°C (zejména na obr. 24) je patrný pík, který znázorňuje vypařování vody. Hodnota pro DMA byla určena 250° C a později byla zvýšena na 300° C.



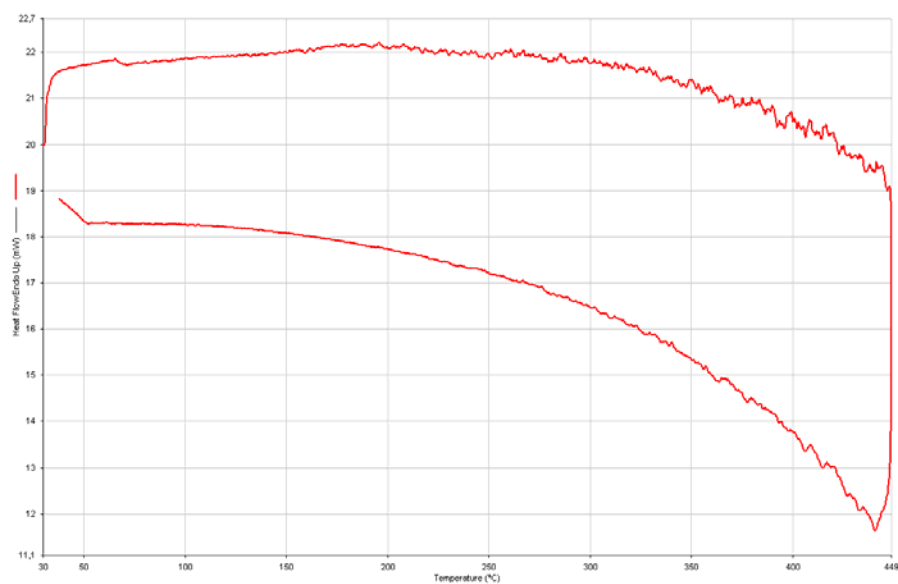
Obrázek 24: Křivka DSC bez odstranění vlhkosti

Na obr. 25 je znázorněn průběh zahřívání po odstranění vlhkosti. Došlo ke snížení píku .



Obrázek 25: Křivka DSC po částečné odstranění vlhkosti

Na obr. 26 je vlákno po „úplném“ vysušení. Kvůli odstranění vlhkosti bylo zahříváno do teploty 200°C. Poté bylo vlákno zahříváno podle původního programu do teploty 450°C. U vláken nedochází k žádným velkým změnám vlivem teploty.



Obrázek 26: Křivka DSC po „úplném“ vysušení vzorku

2.3 IČ spektrální charakteristika Kevlaru

Spektrum bylo měřeno na přístroji Spectrum One firmy Perkin-Elmer. Byla použita reflexní technika. Měření bylo provedeno na katedře chemie.

2.3.1 Postup měření

Vzorek Kevlaru bez UV- záření byl nejprve vysušen v sušárně na 150°C. Poté byl v peci při teplotě 250, 300, 325, 350, 400°C vždy 1/2 hodiny. Při teplotě 325°C vzorek ztrácel ohebnost a začal mírně tmavnout. Při teplotě 350°C bylo ztmavnutí zřetelné a při 400°C byl již světle hnědý.

Vzorek Kevlaru po šesti denním UV- záření byl pouze vysušen v sušárně na 150°C.

2.3.2 Popis IČ spekter

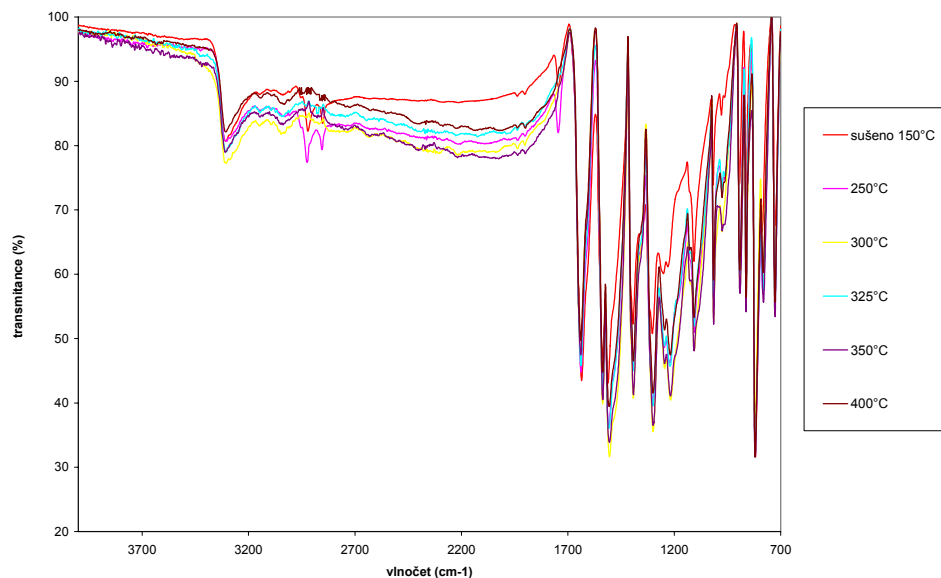
- cca 3450 cm^{-1} : valenční vibrace O-H vazby (sekundární amin)
- cca 3300 cm^{-1} : valenční vibrace N-H vazby (sekundární amin)
- cca 3039 cm^{-1} : valenční vibrace C-H z aromatického jádra
- cca 2921 cm^{-1} : valenční vibrace asymetrická vazby C-H ze skupiny –CH₂–
- cca 2856 cm^{-1} : valenční vibrace symetrická vazby C-H ze skupiny –CH₂–
- cca 1743 cm^{-1} : valenční vibrace vazby C=O z nasyceného aldehydu
- cca 1631 cm^{-1} : valenční vibrace vazby C=C konjugované s aromatickým jádrem (valenční vibrace C=C vazeb z aromatického jádra je schován pod tímto píkem u cca 1600 cm^{-1} , což dokazuje nesymetričnost píku s vrcholem u 1631 cm^{-1}).

Všechny píky pod tímto vlnočtem jsou již špatně přiřaditelné jednotlivým vazbám, protože zde jsou i vibrace skeletární a kombinační.

2.3.3 Výsledky IČ spektrální analýzy

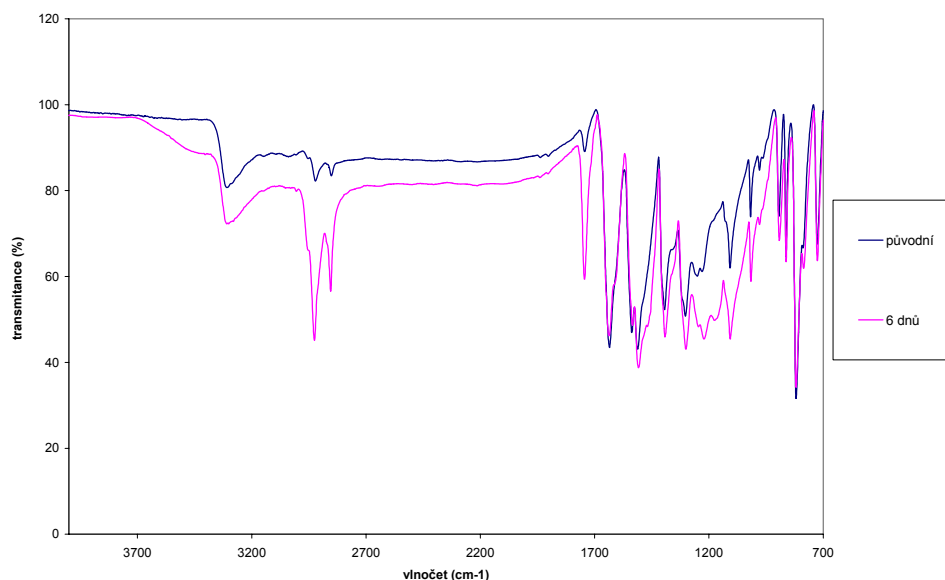
Na obr. 27 jsou IČ spektra neozařovaného vlákna UV-zářením při různých teplotách. Do teploty 250°C není patrná na Kevlaru žádná strukturní změna. Při 300°C dochází k rozrušení vazby C-H z alifatického řetězce a vazby C=O. Až do teploty 400°C už potom nebyly ve spektru zaznamenány žádné změny, které by dokazovaly

rozrušení určitých vazeb. To znamená, že zůstává zachován aromatický kruh i vazba N-H a také C=C konjugovaná s aromatickým jádrem.



Obrázek 27: IČ spektrum Kevlaru bez UV-záření

Na obr. 28 jsou porovnána IČ spektra vlákna neozařovaného a vlákna ozařovaného UV-zářením po pěti dnech. U vlákna po UV-záření došlo k zvýšením O-H můstků tzv. oxidaci (cca 3450 cm⁻¹) a k zvýšení valenční vibrace vazby C=O z nasyceného aldehydu (cca 1743 cm⁻¹) viz obr.28.



Obrázek 28: IČ spektrum Kevlaru : UV- záření po 5-ti dnech

2.4 DMA

Na přístroji DMA byly měřeny dynamické moduly multifilu. K nastavení přístroje bylo zapotřebí znát parametry materiálu. Byl zvolen nejpřesnější způsob popisující materiál to znamená, že byly použity hodnoty modulu pružnosti příze z trhacího stroje.

2.4.1 Parametry nastavení přístroje

Průběh síly:	sin, multi
Deformační mod:	tah
Způsoby vkládání síly:	měření s konstantní silou
Měřicí mod:	teplotní program
Deformační limit:	2 mm
Ohřev do:	250°C, 300°C
Rychlost ohřevu:	10° C/min
Isoterma:	10 min
Upínací délka:	10 mm

2.4.2 Způsob měření

Vzorek byl vlepen do papírového rámečku velikosti 10 x 10 mm a upnut do čelistí. Důležité je prostřížení papírového rámečku, neboť ten slouží pouze ke snadnému založení vzorku do přístroje. Pomocí programu byl vzorek napnut v čelistech a byly nadefinovány vstupní parametry viz 2.6.1. Vzorek se v našem případě temperoval do teploty 250°. Teplota byla zvolena tak, aby nedošlo k rozkladu vlákna viz DSC. Po skončení měření se grafy vyhodnotily pomocí programu DMA Grapher.

2.4.3 Vliv frekvence na strukturu vlákna Kevlar

Modul pružnosti příze hodnotící materiál byl 2,6 GPa. Materiál byl lineárně zahříván nejdříve do teploty 250°C. Pak byla teplota zvýšena na teplotu 300°C. Po zvýšení teploty byl zaznamenán na křivkách druhý pík, který při zahřívání 250°C nebyl.

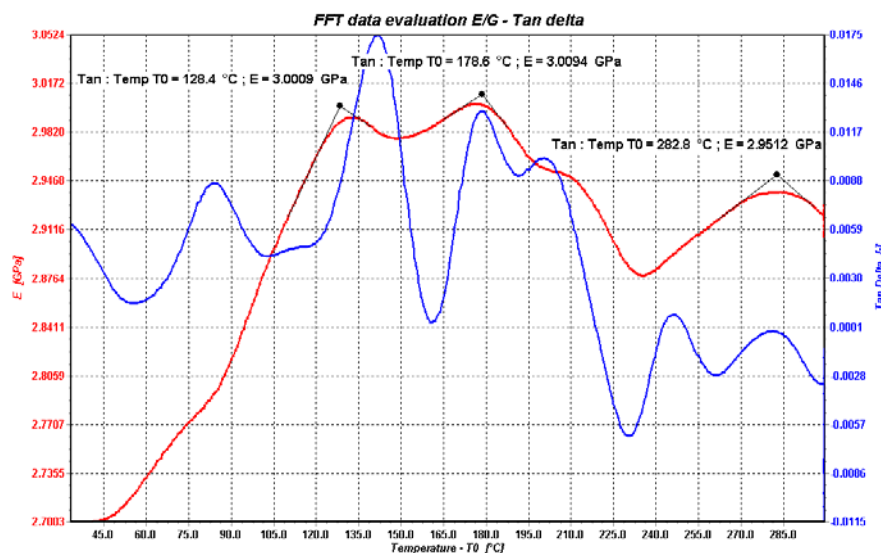
2.4.3.1 Způsob měření „Multi“

Výhoda metody Multi spočívá v tom, že stačí nadefinovat základní frekvenci a přístroj měří násobky 2, 5, 10 a 20 této základní frekvence. Vyhodnocení měření probíhá metodou FFT. Tato metoda má větší přesnost (odstranění šumu), a také podstatně zkrátí dobu měření.

U těchto měření nebylo možné vyhodnotit činitel ztrát $\tan \delta$ a imaginární složka modulu pružnosti E'' jak je vidět z obr. 29 a 30. Tento jev může být způsoben tím, že materiál je stabilní a nedochází k velkým změnám ve struktuře.

Vyhodnoceny jsou pouze hodnoty modulu pružnosti E a reálné složky modulu pružnosti E' .

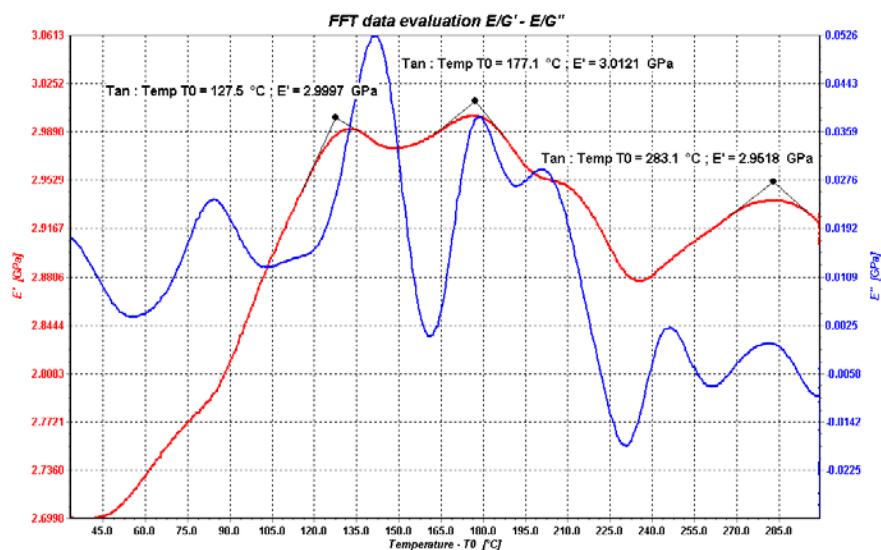
Při použití nízké frekvence (1 a 2 Hz) jsou na křivkách, modulu pružnosti E a reálné složce modulu pružnosti E' , viditelné píky. Tyto píky mohou být způsobeny vlivem tření mezi jednotlivými vlákny viz obr. 29, 30.



Obrázek 29: Průběh modulu E a činitele ztrát $\tan \delta$ u frekvence 5Hz

Křivka modulu pružnosti E má do teploty 130°C stoupající charakter. V oblasti 170°C - 230°C má klesající charakter. Další patrný pík je u teploty 290°C jak je vidět na obr. 29.

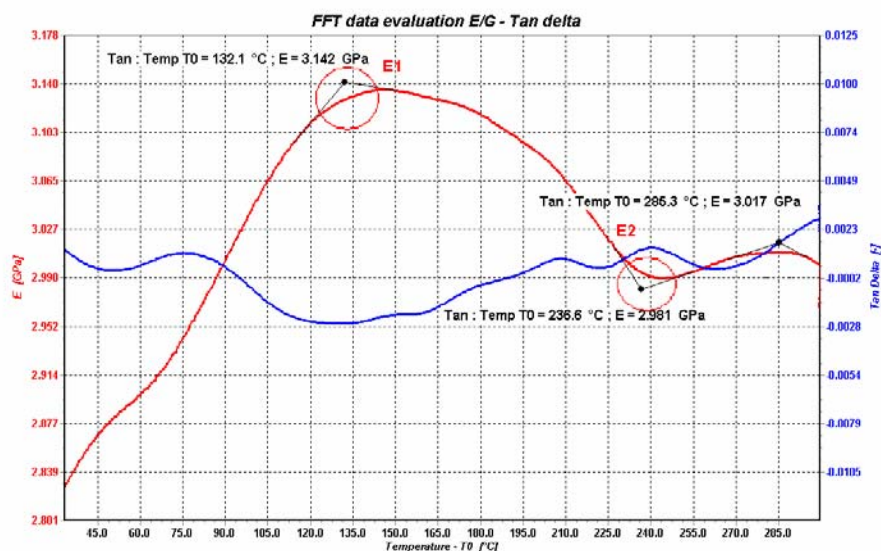
U křivky reálné složky modulu E' viz obr.30 má křivka podobný průběh jako průběh křivky modulu E z obrázku 29.



Obrázek 30: Průběh reálné E' a imaginární složky E'' modulu pružnosti u frekvence 1 Hz

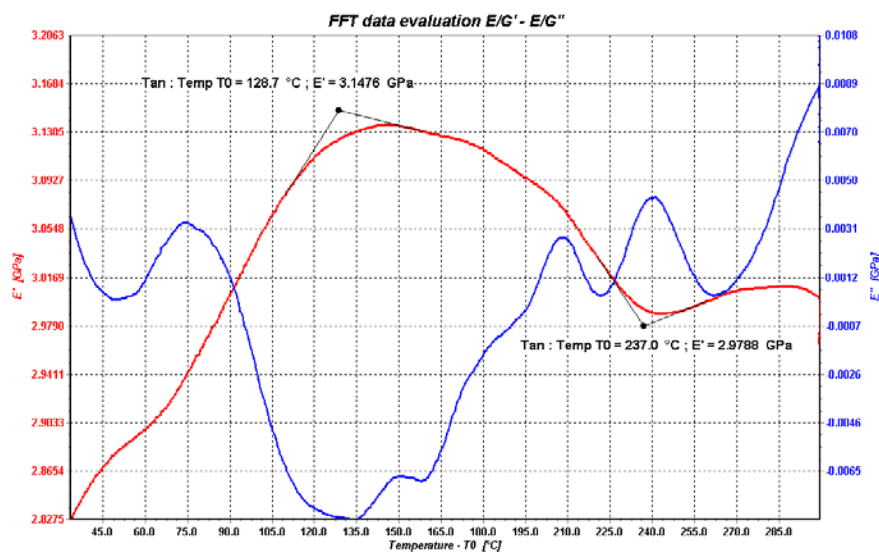
Při použití větších frekvencí (5, 10 a 20 Hz) dochází k odstranění píků. Typické průběhy křivek jsou na obr. 31 a 32. Opět byly vyhodnoceny pouze křivky modulu pružnosti E a reálné složky modulu pružnosti E' . Statisticky zpracované hodnoty odečtené z grafů jsou v tabulce VI, VII.

Na křivce modulu pružnosti byl vyhodnocován bod E_1 a E_2 . Mezi těmito místech docházelo k největší změně viz obr. 31.



Obrázek 31: Průběh modulu E a činitele ztrát $\tan \delta$ u frekvence 5 Hz

Reálná složka modulu pružnosti E' má do teploty 130°C stoupající charakter. Klesající charakter má přibližně do teplot 240°C viz obr. 32.

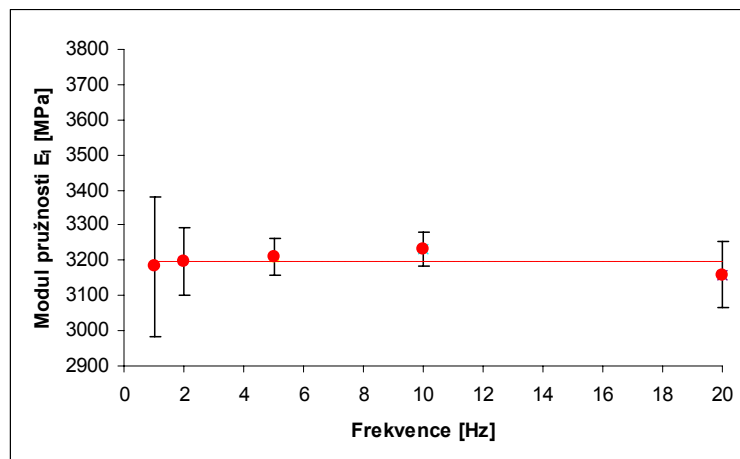


Obrázek 32: Průběh reálné E' a imaginární složky E'' modulu pružnosti u frekvence 5 HZ

Tabulka VI: Hodnoty modulu pružnosti E_1 a E_2 v závislosti na frekvenci

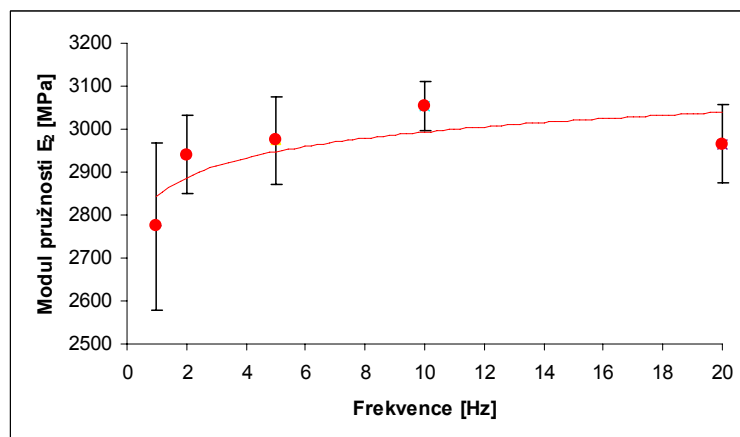
Frekvence [Hz]	DM				Střední hodnota				HM			
	E_1 [MPa]	T_1 [°C]	E_2 [MPa]	T_2 [°C]	E_1 [MPa]	T_1 [°C]	E_2 [MPa]	T_2 [°C]	E_1 [MPa]	T_1 [°C]	E_2 [MPa]	T_2 [°C]
1	2957	-	2554	224	3182	-	2774	236	3407	-	2994	249
2	3087	124	2839	241	3196	128	2941	242	3305	133	3043	243
5	3151	125	2858	237	3211	128	2974	239	3272	132	3090	241
10	3180	120	2990	242	3234	126	3055	245	3288	132	3119	247
20	2863	129	2863	244	3159	131	2966	247	3268	132	3068	251

Na obr. 33 jsou znázorněny střední hodnoty modul pružnosti v bodě E_1 a hodnoty intervalů spolehlivosti. Dochází k prolínání intervalů spolehlivosti, tudíž je možné říct, že změny hodnoty modulu pružnosti, v místě E_1 vlivem použité frekvence, nejsou velké.



Obrázek 33: Modul pružnosti E_1 [MPa] v závislosti na frekvenci [Hz]

Na obr. 34 jsou znázorněny hodnoty modul pružnosti E_2 . Opět dochází k prolínání intervalů spolehlivosti, tudíž lze říct, že nedochází k výrazné změně hodnoty modulu pružnosti v místě E_2 vlivem použité frekvence.

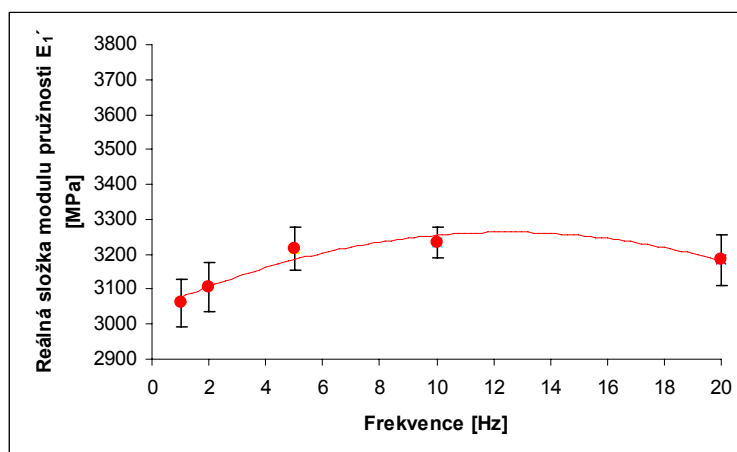
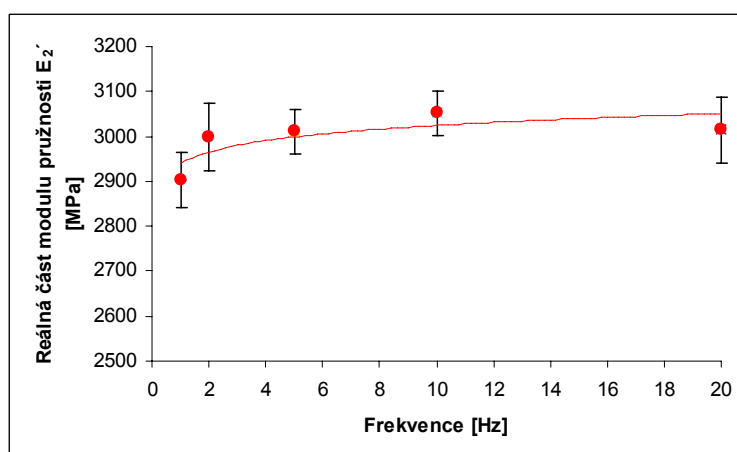


Obrázek 34: Modul pružnosti E_2 [MPa] v závislosti na frekvenci [Hz]

Tabulka VII: Hodnoty reálné složky modulu pružnosti E_1' a E_2' v závislosti na frekvenci

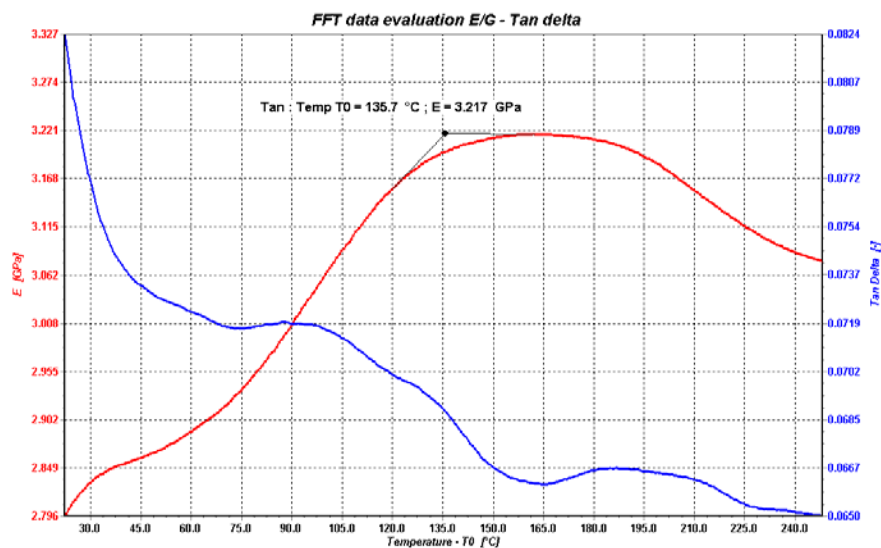
Frekvence [Hz]	DM				Střední hodnota				HM			
	E_1' [MPa]	T_1 [°C]	E_2' [MPa]	T_2 [°C]	E_1' [MPa]	T_1 [°C]	E_2' [MPa]	T_2 [°C]	E_1' [MPa]	T_1 [°C]	E_2' [MPa]	T_2 [°C]
1	2985	128	2833	235	3061	135	2903	242	3069	143	2910	249
2	3029	133	2912	243	3108	139	2998	246	3114	145	3001	249
5	3148	129	2955	236	3217	133	3011	243	3221	137	3018	249
10	3182	124	2997	243	3233	128	3052	246	3237	132	3055	249
20	3103	122	2932	244	3185	128	3015	246	3191	134	3017	249

Na obr. 35 a 36 jsou hodnoty reálné složky modulu pružnosti E' v místě E_1 a E_2 . Opět dochází k prolínání intervalů spolehlivosti. Lze konstatovat, že hodnoty reálných složek modulu pružnosti E' v místě E_1' a E_2' se vlivem použité frekvence výrazně nemění.

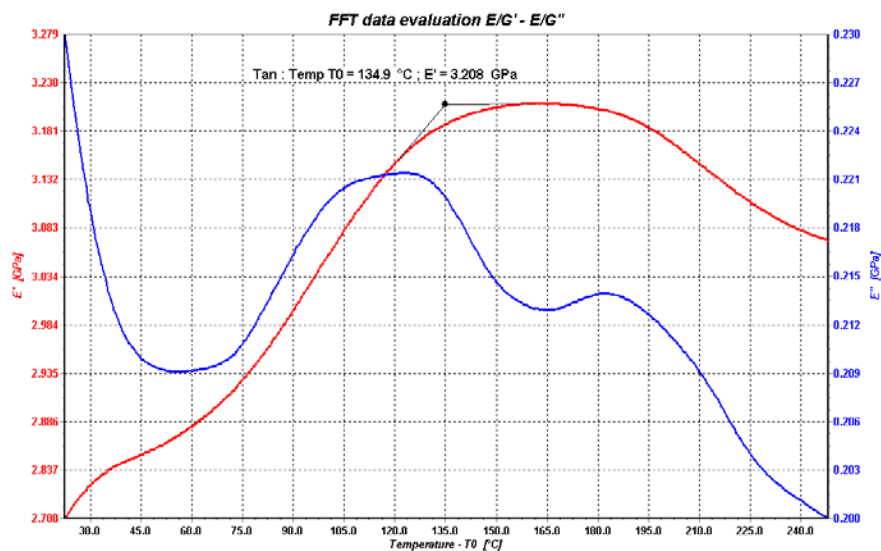
Obrázek 35: Reálná část modulu pružnosti E' v místě E_1' [MPa] v závislosti na frekvenciObrázek 36: Reálná část modulu pružnosti E' v místě E_2' [MPa] v závislosti na frekvenci

2.4.3.2 Způsob měření „SINE“

Modul pružnosti byl stejný jako u způsobu měření Multi. Materiál byl zahříván pouze do teploty 250°C. Vzorky byly měřeny při frekvenci 1, 2, 5, 10 a 20 HZ. Průběhy křivek jsou na obr. 37 a 38. Zpracované výsledky jsou v tabulce VIII a IX.



Obrázek 37: Průběh modulu E a činitele ztrát $\tan \delta$ u frekvence 10 HZ



Obrázek 38: Průběh reálné E' a imaginární složky E'' modulu pružnosti u frekvence 10 HZ

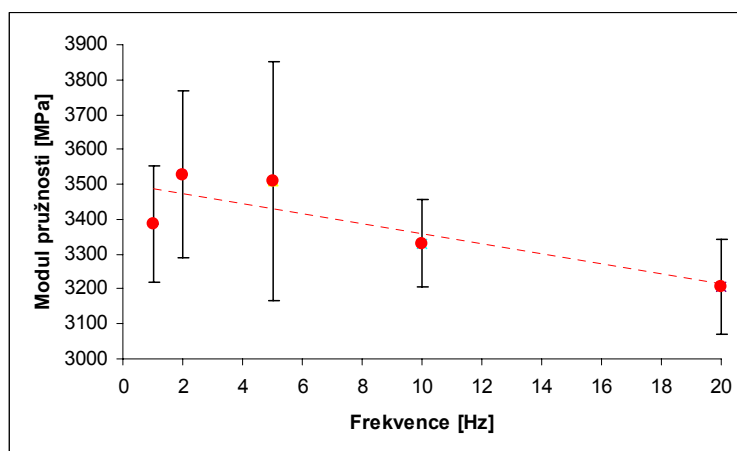
Tabulka VIII: Hodnoty modulu pružnosti E v závislosti na frekvenci

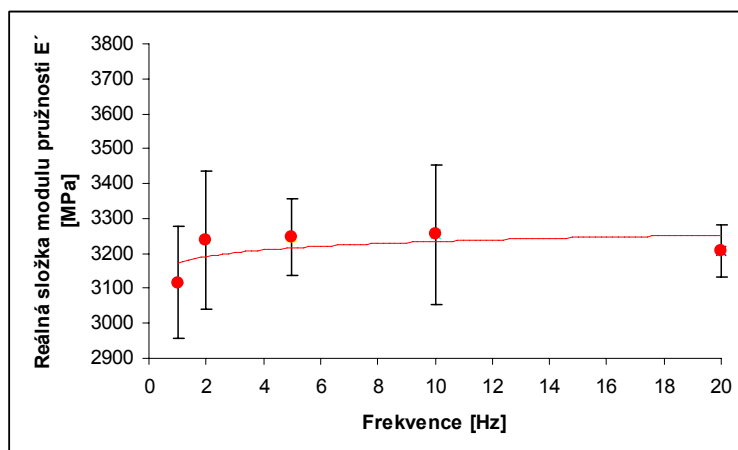
Frekvence [Hz]	DM		Střední hodnota		HM	
	E [MPa]	T [°C]	E [MPa]	T [°C]	E [MPa]	T [°C]
1	3198	141	3387	147	3576	152
2	3256	137	3527	141	3798	145
5	3123	111	3511	122	3899	133
10	3190	127	3330	130	3471	132
20	3055	124	3207	128	3359	131

Tabulka IX: Hodnoty modulu pružnosti E' v závislosti na frekvenci

Frekvence [Hz]	DM		Střední hodnota		HM	
	E' [MPa]	T [°C]	E' [MPa]	T [°C]	E' [MPa]	T [°C]
1	2935	138	3117	149	3127	159
2	3012	133	3238	147	3460	161
5	3125	130	3248	137	3370	145
10	3028	128	3255	131	3478	135
20	3123	119	3208	142	3293	164

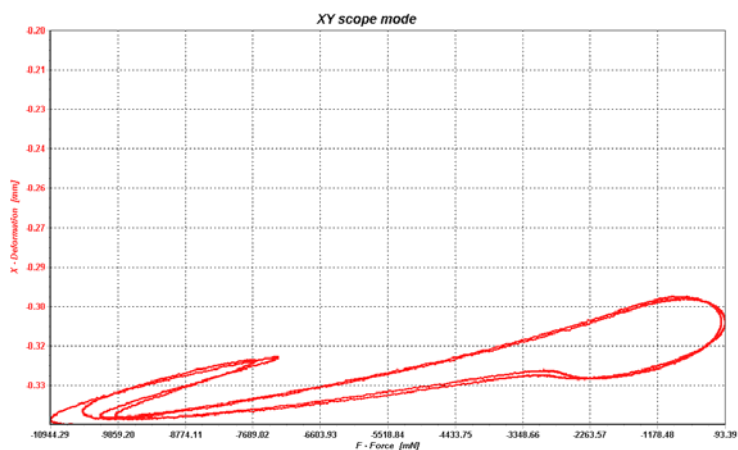
Na obr.39 a 40 je patrné, že dochází opět k prolínání intervalů spolehlivosti, tudíž nedochází k velkým změnám hodnot modulů vlivem frekvence.

Obrázek 39: Modul pružnosti E [MPa] v závislosti na frekvenci



Obrázek 40: Reálná část modulu pružnosti E' [MPa] v závislosti na frekvenci

Ukázka hysterézní křivky, u které nebylo možné počítat mechanické změny je na obrázku 41. Byla použita frekvence 50Hz.

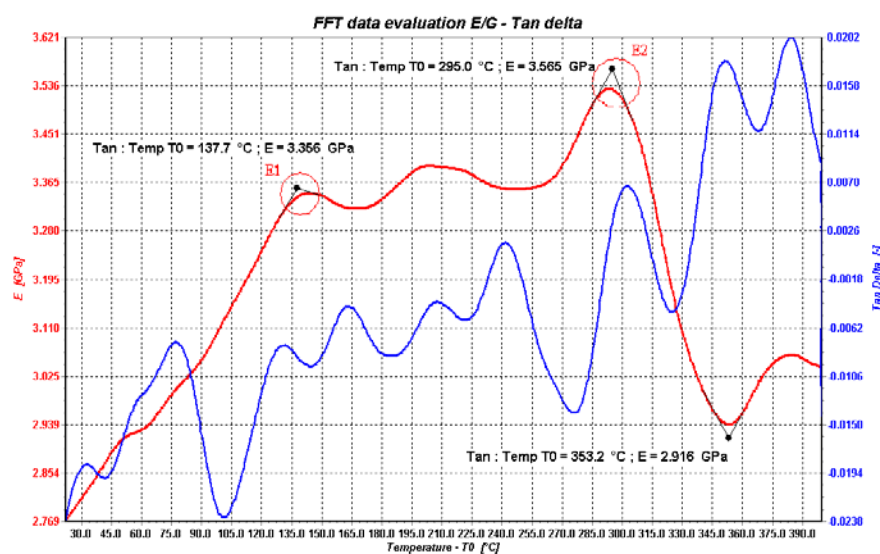


Obrázek 41: Hysterézní křivka při frekvenci 50 HZ

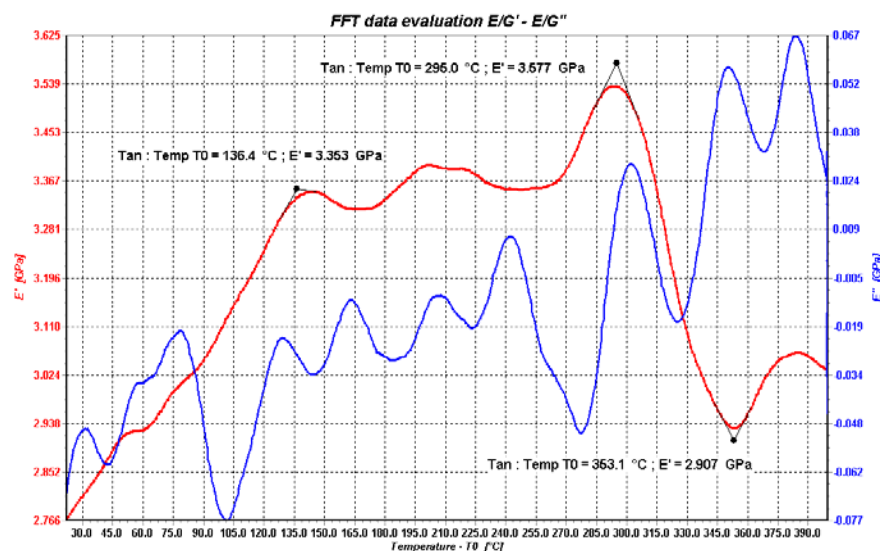
2.4.4 Vliv UV-záření na strukturu vlákna Kevlar

Příže byla měřena způsobem **Multi** při frekvencích 1, 2, 5, 10 a 20 Hz. Modul pružnosti byl $E = 2,6 \text{ GPa}$. Vzorek byl měřen po jednom dni.

Průběhy křivek modulů jsou na obr. 42 a 43. Na první pohled, je vidět, že došlo ke změně průběhů modulů vlivem UV- záření. Modul pružnosti E (viz obr. 42 bod E_2) a reálná složka modulu pružnosti E' vykazuje nárůst hodnoty. Toto zvýšení může být způsobeno změnou struktury např. zesíťováním přídatné látky vlivem UV-záření.



Obrázek 42: Průběh modulu E a činitele ztrát $\tan \delta$: UV-záření 3 dny (5 Hz)



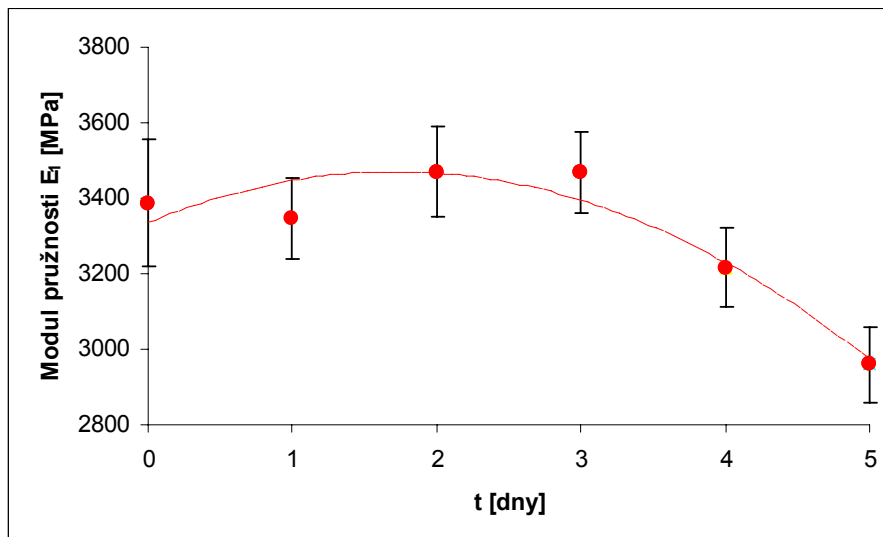
Obrázek 43: Průběh reálného E' a imaginárního modulu pružnosti E'' : UV-záření 3 dny (5Hz)

Protože nebyl v předešlých měření zjištěn větší vliv frekvence na měření modulů, byla vyhodnocena pouze jedna frekvence 5 Hz v závislosti na době působení UV-záření. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce X a XI. Byl vyhodnocován bod E_1 a E_2 na křivce modulu pružnosti.

Tabulka X: Střední hodnoty modulu pružnosti E_1 při UV-záření při frekvenci 5 Hz

t [den]	DM		Střední hodnota		HM	
	E_1 [MPa]	T [°C]	E_1 [MPa]	T [°C]	E_1 [MPa]	T [°C]
0	3198	141	3387	147	3576	152
1	3223	148	3346	154	3466	160
2	3334	148	3470	154	3603	160
3	3345	131	3469	136	3590	142
4	3097	147	3216	153	3333	159
5	2847	148	2960	153	3072	157

Na obr. 44 jsou intervaly spolehlivosti modulu pružnosti v bodě E_1 . Vlivem působení UV –záření jsou patrné mírné změny. Dochází k poklesu bodu při čtyřdenním a pětidenním působení UV-záření.



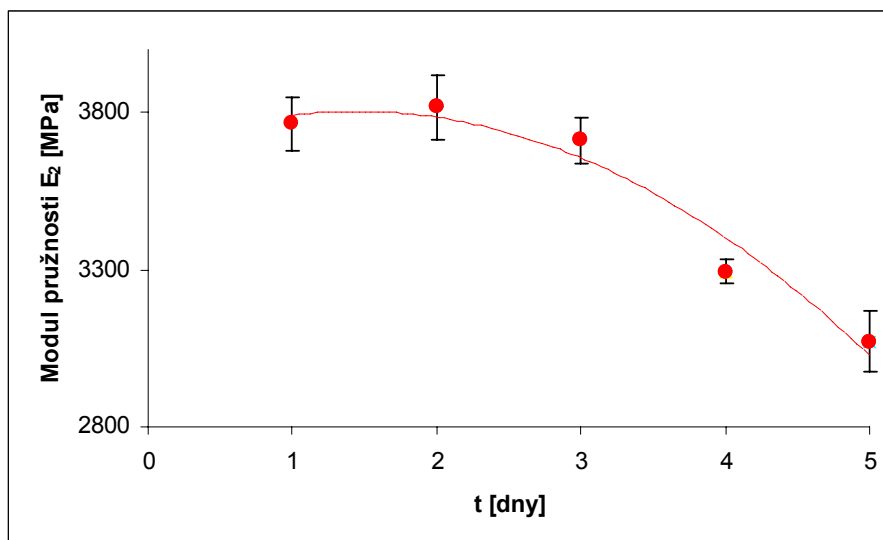
Obrázek 44: Intervaly spolehlivosti modulu pružnosti E_1 v závislosti na UV-záření při frekvenci 5HZ

Hodnoty modulu pružnosti E v bodě E_2 jsou uvedeny v tabulce XI. Při porovnání hodnot v tabulce IX a XI je zřejmé, že došlo ke zvýšení hodnoty modulu pružnosti.

Tabulka XI: Střední hodnoty modulu pružnosti E_2 při UV-záření při frekvenci 5 HZ

t [den]	DM		Střední hodnota		HM	
	E_2 [MPa]	T [°C]	E_2 [MPa]	T [°C]	E_2 [MPa]	T [°C]
0	-	-	-	-	-	-
1	3667	278	3764	292	3860	306
2	3702	307	3818	316	3932	325
3	3630	279	3711	294	3791	308
4	3250	289	3294	298	3337	308
5	2963	294	3072	303	3179	312

Na obr. 45 je patrné, že vlivem UV-záření dochází k pomalému poklesu hodnoty modulu pružnosti E_2 především u čtyřdenního a pětidenního působení UV –záření.



Obrázek 45: Modul pružnosti E_2 v závislosti na UV- záření při frekvenci 5 HZ

2.4.5 Vliv chlornanu sodného na vlastnosti vlákna Kevlar

Multifil byl měřen způsobem „Sine“ při frekvenci 1HZ, protože vlivem chlornanu sodného došlo k takovému narušení struktury, že nebylo možné použít větší frekvence.

Při použití koncentrace 50g/l chlornanu sodného došlo k rozložení vlákna v průběhu prvního dne, proto byly zvoleny slabší koncentrace:

A **5,55g/l** NaClO

B **2,63g/l** NaClO

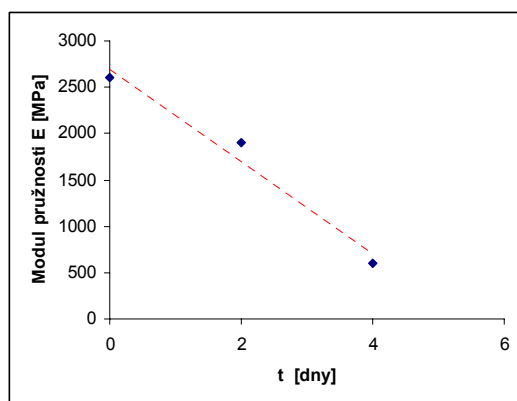
Vlivem chlornanu sodného došlo k narušení struktury, a tím k velké ztrátě pevnosti a poklesům modulů pružnosti. Pokles pevnosti v závislosti na čase vykazuje lineární závislost viz obr. 46. U některých vzorků došlo k takovému poklesu pevnosti, že nebylo možné získat modul pružnosti pomocí trhačky. Hodnoty modulů pružnosti z trhačky jsou uvedeny v tabulce XII. a XIII.

Tabulka XII: Moduly pružnosti E při koncentraci **A**

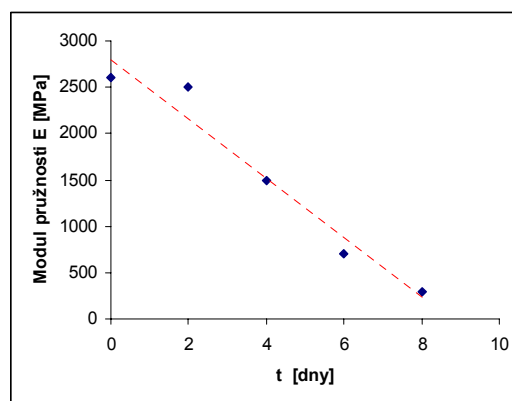
t [dny]	0	2	4	6	8
Modul pružnosti E [MPa]	2600	1900	600	-	-

Tabulka XIII: Modul pružnosti E při koncentraci **B**

t [dny]	0	2	4	6	8
Modul pružnosti E [MPa]	2600	2500	1500	700	300



A

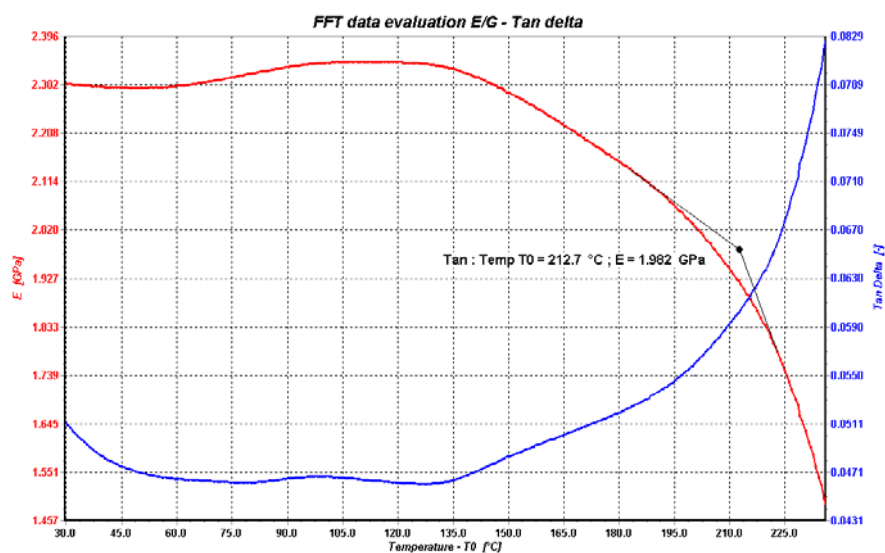


B

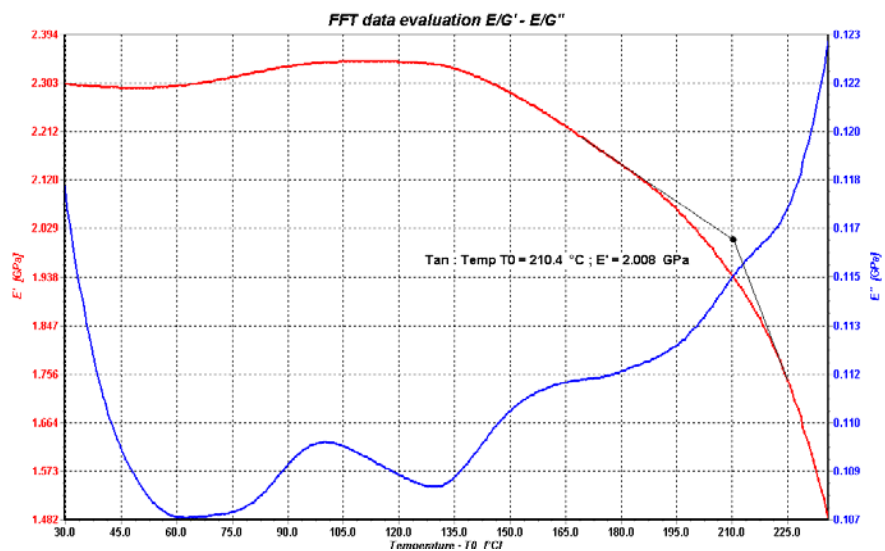
Obrázek 46: Lineární závislost poklesu modulu pružnosti v závislosti na čase
(A) 5,55g/l NaClO , (B) 2,63g/l NaClO

Koncentrace A

Vzorky byly měřeny způsobem „Sine“ a při vyhodnocování bylo použito způsobu FFT. Výsledkem je průběh modulu E a činitele ztrát $\tan \delta$ v závislosti na teplotě viz obr. 47 a průběh reálné E' a imaginární složky E'' modulu pružnosti viz obr. 48. Hodnoty odečtené pomocí onsetu jsou v tabulce XIV a XV.



Obrázek 47: Závislost modulu pružnosti E a činitele ztrát $\tan \delta$ při koncentraci A (2 dny)

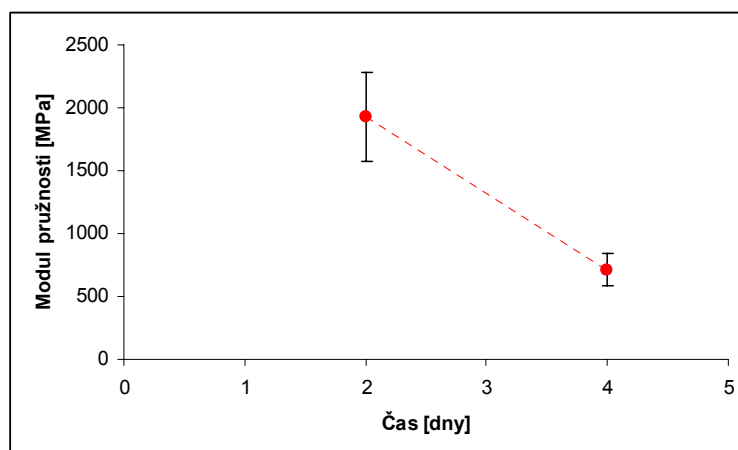


Obrázek 48: Reálná E' a imaginární E'' část modulu pružnosti při koncentraci A (2 dny)

Tabulka XIV: Střední hodnota modulu pružnosti E v závislosti na čase

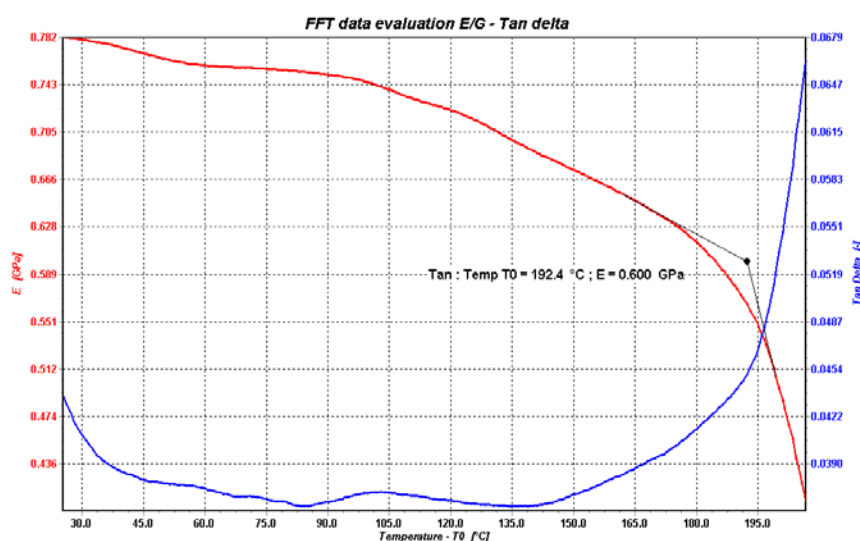
Čas [dny]	DM		Střední hodnota E [MPa]		HM	
	E [MPa]	T [°C]	E [MPa]	T [°C]	E [MPa]	T [°C]
2	1531	218	1932	264	2333	309
4	571	110	713	217	854	325

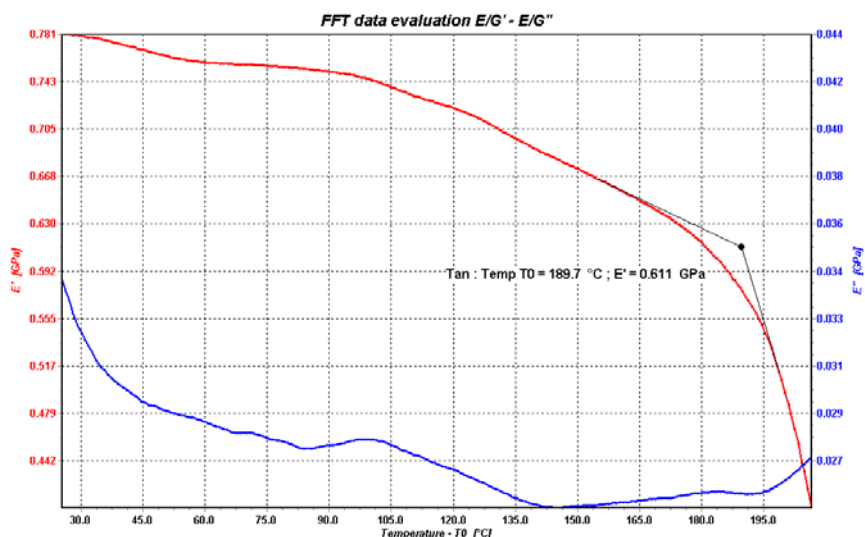
Na obr. 49 je patrný klesající charakter hodnot modulu pružnosti v závislosti na čase při koncentraci A.

Obrázek 49: Intervaly spolehlivosti modulu pružnosti E při koncentraci A

Koncentrace B

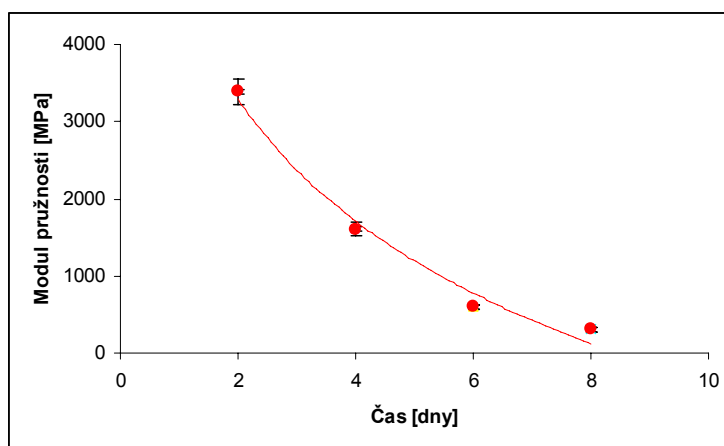
Průběh modulu E a činitele ztrát $\tan \delta$ v závislosti na teplotě je na obr. 50. Průběh reálné E' a imaginární složky E'' modulu pružnosti na obr. 51. Zpracované hodnoty jsou v tabulce XVI.

Obrázek 50: Závislost modulu pružnosti E a činitele ztrát $\tan \delta$ při koncentraci B (6 dnů)

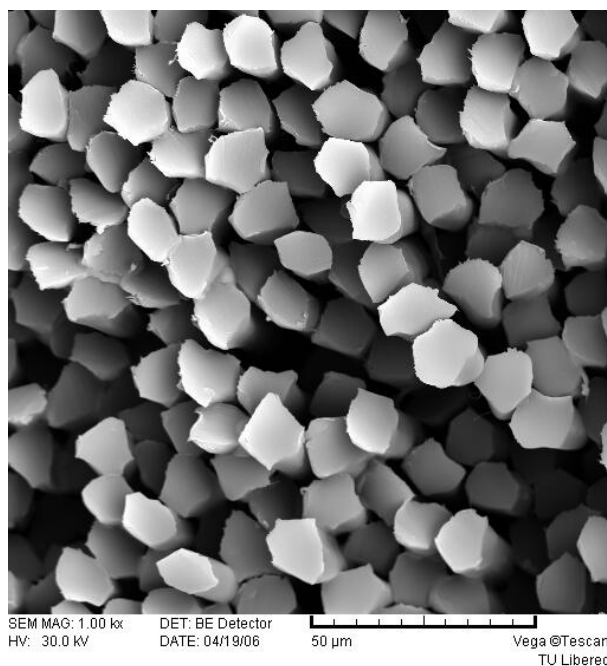
Obrázek 51: Reálná E' a imaginární E'' část modulu pružnosti při koncentraci **B** (6 dnů)Tabulka XV: Střední hodnoty modulu pružnosti E při koncentraci **B** v závislosti na čase

Čas [dny]	DM		Střední hodnota E [MPa]		HM	
	E [MPa]	T [°C]	E [MPa]	T [°C]	E [MPa]	T [°C]
2	3198,4	141,0	3387,3	146,6	3576,1	152,1
4	1511,0	136,6	1608,3	176,1	1705,7	215,7
6	559,6	133,3	596,0	174,9	632,5	216,5
8	271,4	35,0	307,5	103,1	343,6	171,3

Na obrázku 52 je patrný pokles modulu pružnosti E v závislosti na době působení chlornanu sodného při koncentraci **B**.

Obrázek 52: Intervaly spolehlivosti modulu pružnosti E v závislosti na čase

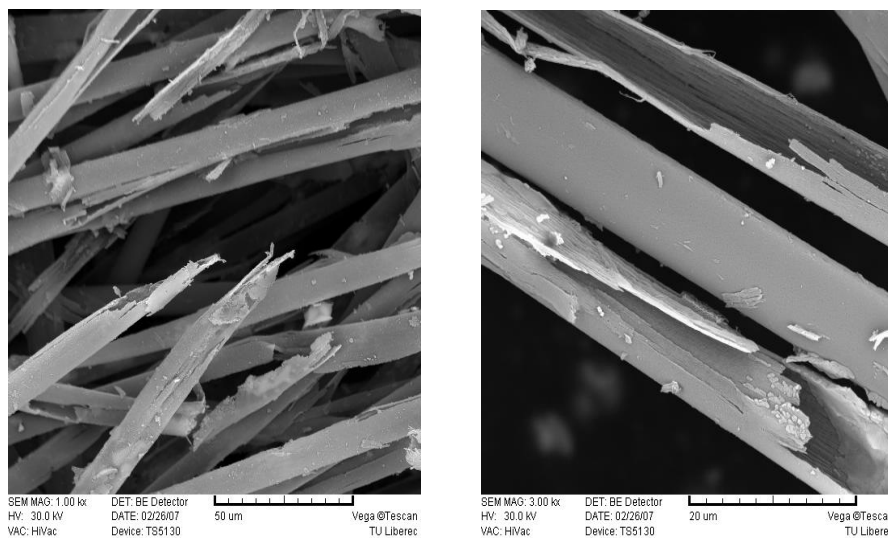
2.5 Rastrovací mikroskop



Obrázek 53: Příčný pohled na vlákno Kevlar

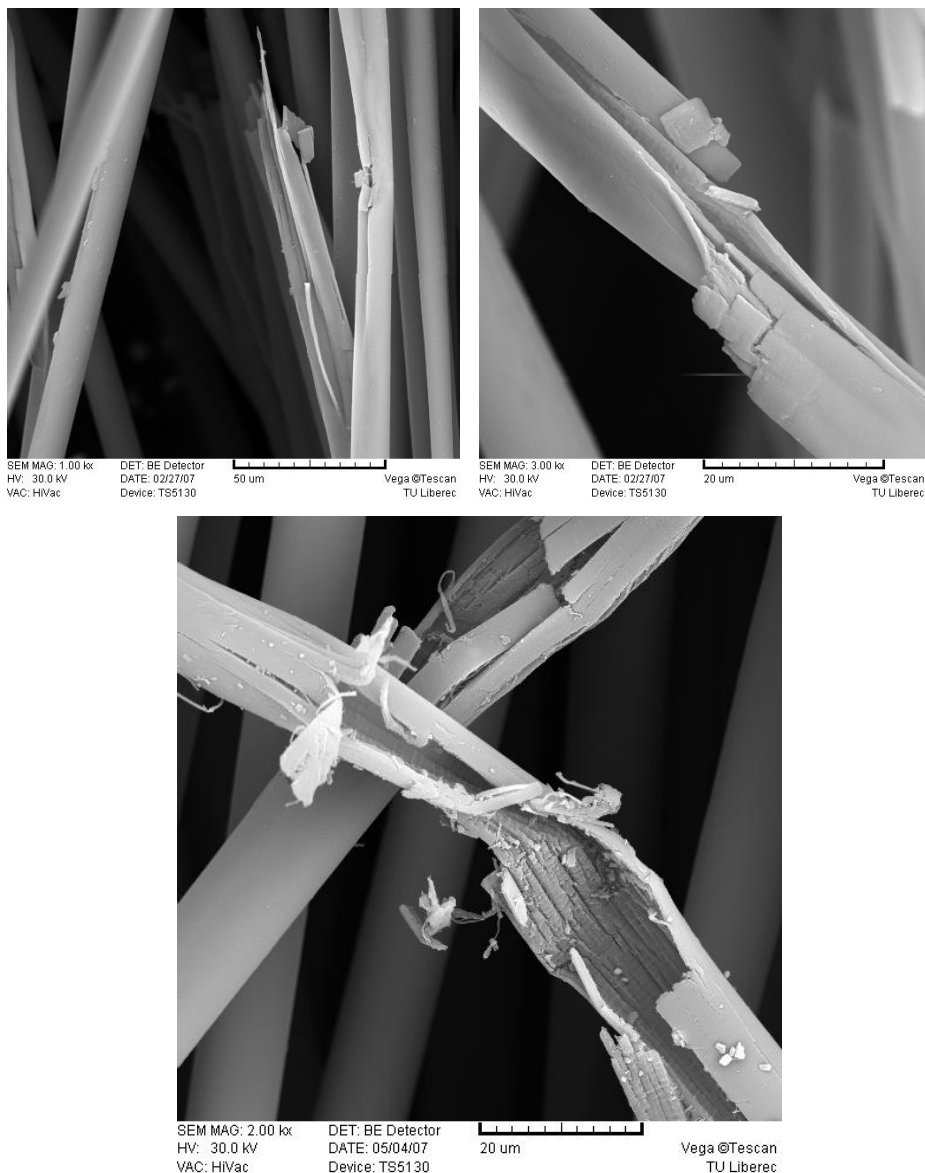
2.5.1 Vliv chlornanu sodného na strukturu Kevlaru

Na obr. 54 je narušená struktura Kevlaru vlivem chlornanu sodného při koncentraci 50g/l. Při této koncentraci dokonce docházelo k rozpadnutí struktury vláken.



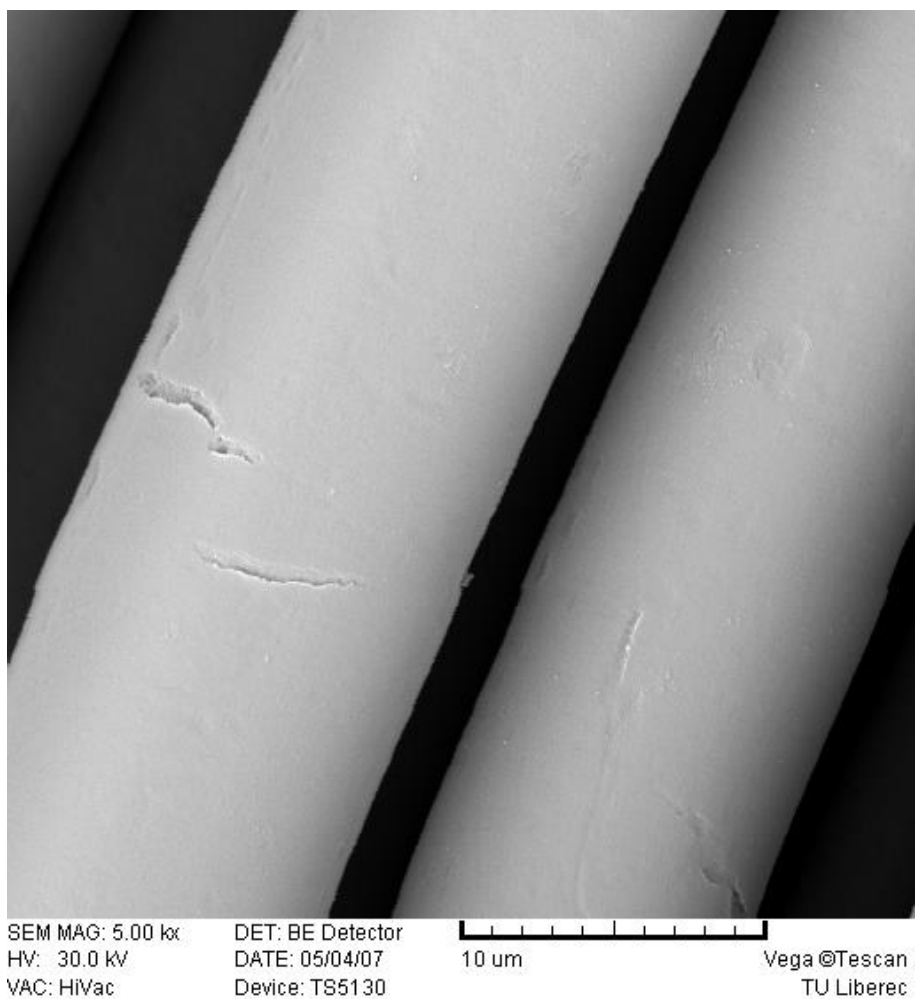
Obrázek 54: Narušená struktura Kevlaru vlivem chlornanu sodného při koncentraci 50g/l

Při použití slabší koncentrace chlornanu sodného (25g/l) viz obr. 55 byly vlákna také silně porušena. Je patrné štěpení struktury na jednotlivé fibrily.



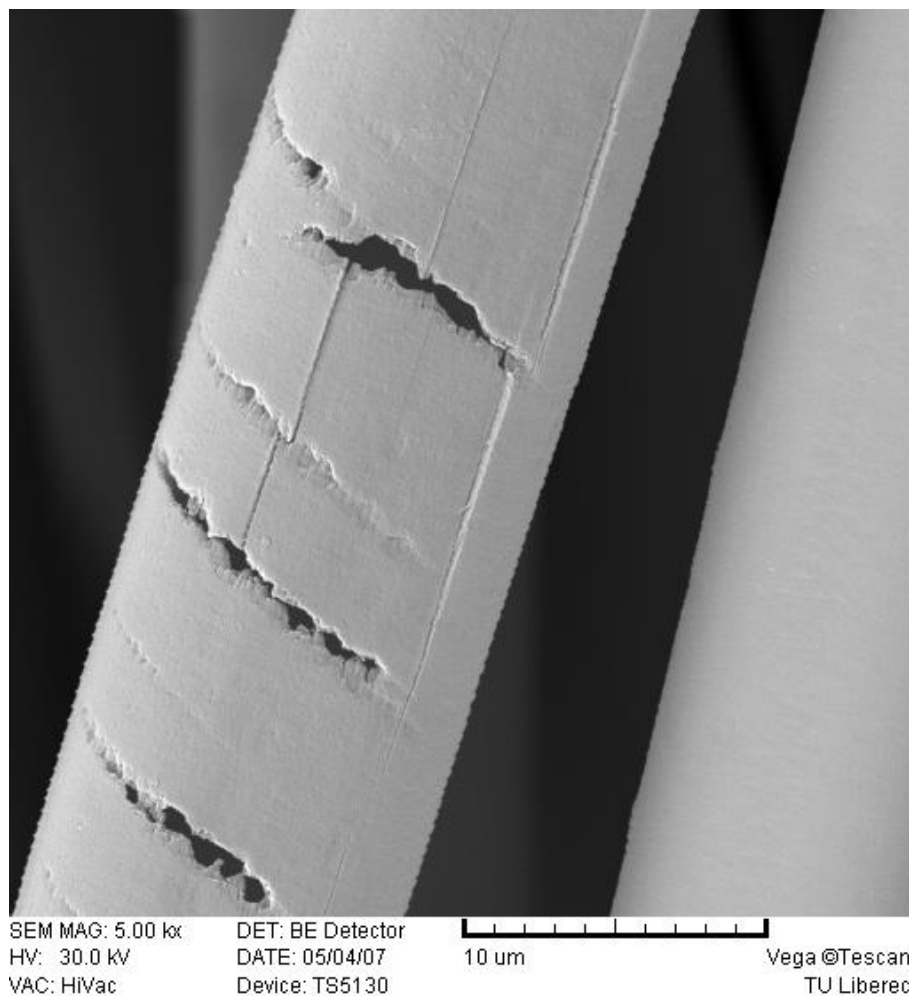
Obrázek 55: Narušená struktura Kevlaru při koncentraci chlornanu sodného 25 g/l

Na obr. 56 je povrch Kevlaru při použití koncentrace A (5,56g/l) po 4.dnu. Na povrchu jsou již viditelné prvotní narušení struktury.



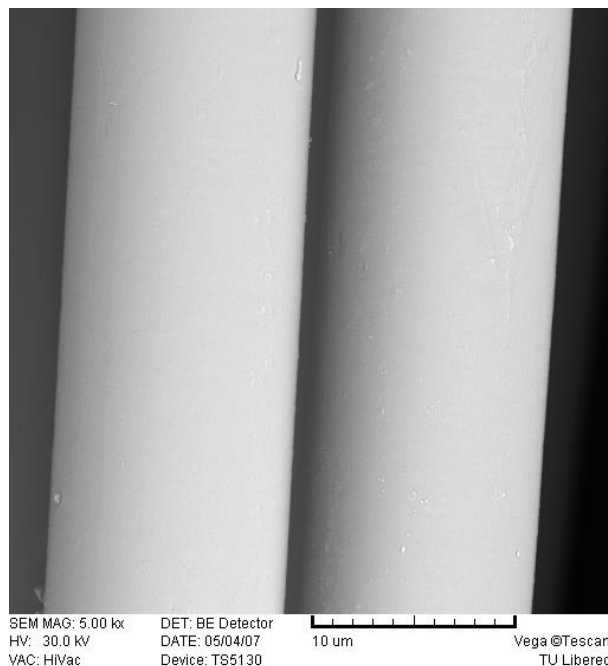
Obrázek 56: Struktura Kevlaru při koncentraci A (4dny)

Na obr. 57 je povrch Kevlaru při stejné koncentraci A po delší době (8.den). Na povrchu jsou již patrné trhliny ve struktuře.



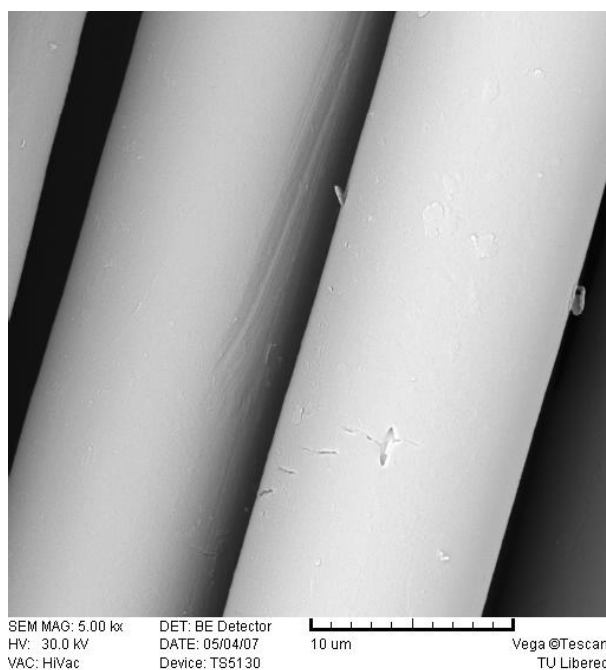
Obrázek 57: Struktura Kevlaru při koncentraci A (8 dnů)

Na povrchu Kevlaru při koncentraci B po 4.dnech nejsou patrné žádné velké změny viz obr.58 .



Obrázek 58: Struktura Kevlaru při koncentraci B (4dny)

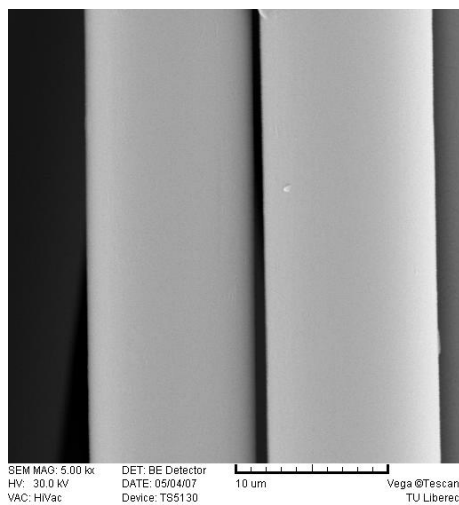
Na povrchu Kevlaru při koncentraci B po 8.dnech jsou již vidět menší trhlinky na povrchu viz obr. 59.



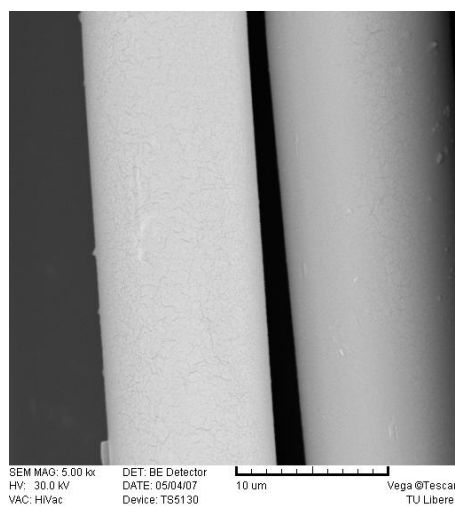
Obrázek 59: Struktura Kevlaru při koncentraci B (8 dnů)

2.5.2 Vliv UV-záření na strukturu Kevlaru

Vlivem UV-záření nejsou patrné velké změny na povrchu vlákna viz obr. 60. Po 6.dnech UV-záření je patrný krupičkovitý povrch viz obr. 61.



Obrázek 60: Struktura Kevlaru UV-záření (3 dny)



Obrázek 61: Struktura Kevlaru UV-záření (6 dnů)

3 Závěr

Cílem práce bylo prozkoumat změny dynamických modulů u Kevlaru za působení UV-záření a chlornanu sodného. V našem případě byl použit Kevlar 29.

Multifil byl podroben zkouškám jako je DSC, IČ spektrum, DMA a také trhacím zkouškám.

U metody DSC, při kterém byl vzorek vystaven pouze teplotě, bylo prokázáno, že Kevlar patří mezi netavitelná vlákna a nedochází vlivem teploty k větším změnám ve struktuře jak je uvedeno v kapitole 2.2.

Při zkoumání chemických změn ve struktuře u multifilu (IČ spektrogram), byl zkoumán vzorek bez ozáření UV a po ozáření UV- zářením. Spektrogram bez ozáření UV prokázal existenci látky, která není součástí základního řetězce Kevlaru, ale „pouze“ ukončuje řetězec. Mohlo by se jednat o přídavné látky (změkčovadla), která mají za úkol usnadnit zpracování multifilu. Dále bylo zjištěno, že do teplot 250°C není na Kevlaru žádná strukturální změna. Při teplotě 300°C dochází k porušení vazby C-H z alifatického řetězce a vazby C=O. Do teploty 400°C nebyly zaznamenány ve spektru žádné změny. Aromatický kruh i vazby N-H a C=C konjugovaná s aromatickým jádrem byla zachována.

Při porovnání spekter bez ozáření UV a po ozáření UV (6 dnů) bylo zjištěno, že došlo ke zvýšení valenčních vazeb C=O. Tento jev mohl být způsoben reakcí změkčovadla na působení UV - záření. Dále došlo k oxidaci (vznik O-H můstků) to znamená, že multifil bude více přijímat vlhkost.

U metody DMA, kdy byl multifil zatěžován nejen tepelně, ale také dynamicky, bylo provedeno měření při změně frekvence zatěžování. Dále byly vzorky měřeny po působení UV záření a po působení chlornanu sodného při koncentraci 5,55 g/l a 2,63 g/l NaClO v závislosti na čase. Ilustrativní část měření je uvedena v příloze, měření všech vzorků jsou uvedena v příloze na CD.

Naměřené hodnoty modulu pružnosti a reálné složky modulu pružnosti byly statisticky vyhodnoceny. Činitele ztrát a imaginární složku modulu pružnosti nebylo možné vyhodnotit. Patrně nedocházelo k významným změnám ve struktuře.

Při hodnocení **vlivu frekvence** na dynamické moduly bylo zjištěno, že při použití malých frekvencí (1 a 2 Hz) dochází k tvorbě více píků, které se při větších frekvencích (5, 10 a 20 Hz) ztrácí. Tento jev může být způsoben tím, že byl použit

multifil (vzhledem k velmi nízké jemnosti jednotlivých fibril) a mezi vlákny docházelo k tření.

Největší změny modulu pružnosti E a reálné složky modulu pružnosti E' jsou patrné při teplotě 120 - 240°C. Tyto změny mohou být způsobeny odbouráváním přídavné látky, která byla zjištěna v IČ spektru. Také pravděpodobně dochází k rozjždění řetězců a k povolování vazeb mezi řetězci C-O-N-H (vodíkové vazby). Po menším ustálení ve struktuře dochází při teplotě 300°C k dalším změnám.

Významné změny průběhu modulů pro rozsah měření (1, 2, 5, 10, 20 Hz), který náš přístroj umožňuje, tedy nebyly jednoznačně prokázány. Tento fakt může být způsoben tím, že intervaly spolehlivosti jsou vytvořeny z malého počtu měření a nemají tak velkou vypovídající hodnotu.

Při ozařování **UV- zářením** došlo k zvýšení hodnoty modulu pružnosti E a reálné složky modulu pružnosti E' . Toto zvýšení modulu pružnosti může být způsobeno tím, že po odpaření změkčovadla zůstává pouze struktura Kevlaru. Odpařování změkčovadla probíhá v rozmezí teplot 140 - 250°C. V místě teploty cca 300°C vykazuje modul pružnosti hodnotu 3,5 GPa, což je větší hodnota než při vyhodnocení modulu u vzorku bez ozařování UV a následuje razantní pokles hodnoty modulu. Tento pokles může být způsoben tím, že při rozpadu změkčovadla, vlivem teploty a mechanického působení došlo také i k narušení struktury Kevlaru.

Na povrchu při UV záření nedochází k mechanickému porušení (např. trhlinky). Je zde patrný krupičkový povrch jak je vidět na obrázku

Při použití **chlornanu sodného** došlo k narušení struktury, což způsobilo pokles mechanických vlastností multifilu. Jak při použití koncentrace 5,55g/l NaClO, tak koncentrace 2,65 g/l NaClO bylo patrné, že hodnota modulu pružnosti E a hodnota reálné složky modulu pružnosti E' vlivem působení chlornanu sodného klesá.

Porušení povrchu Kevlaru jsou patrné na obr. 54 - 59, na kterých jsou vidět nejen praskliny, ale v některých případech i narušení celé struktury.

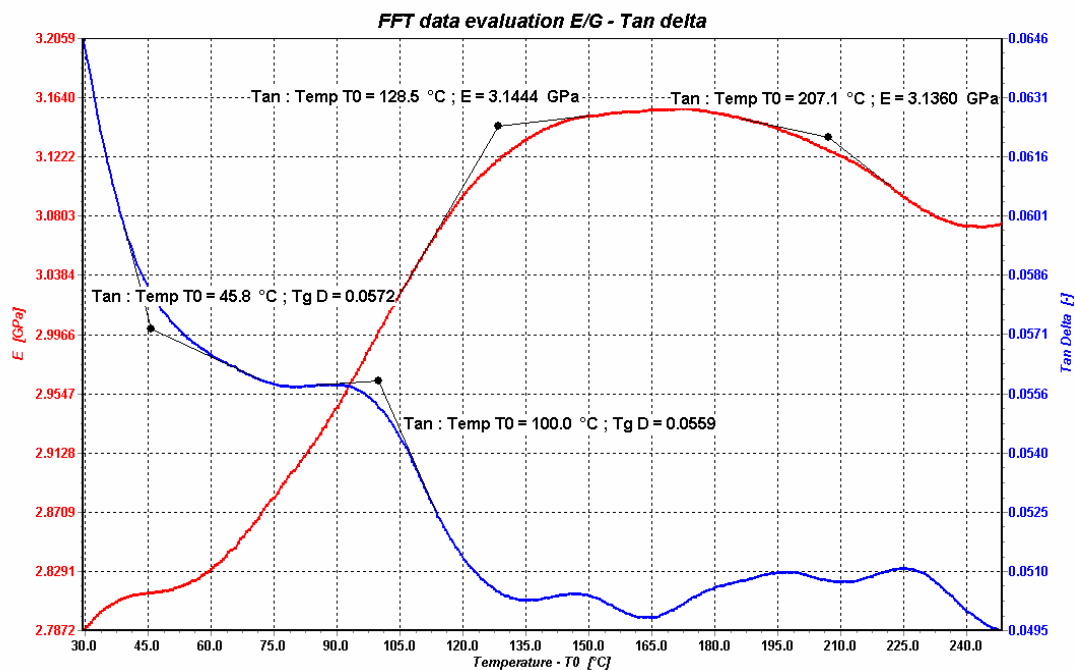
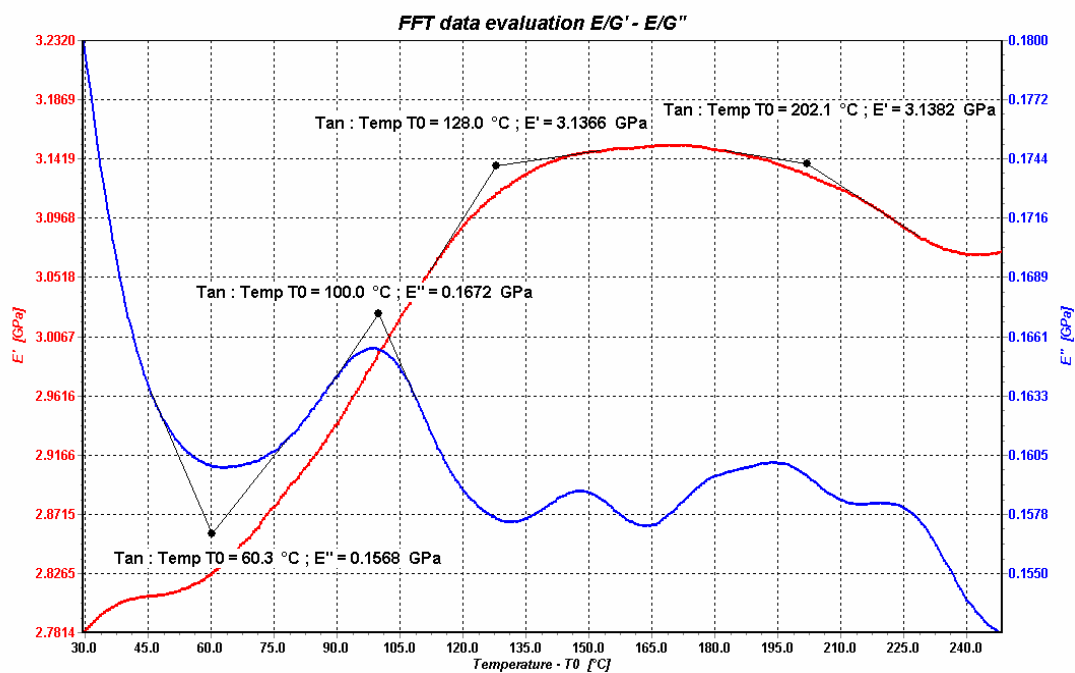
V této práci byl použit Kevlar 29. V dnešní době existují další a mnohem pevnější druhy Kevlarů, proto si myslím, že by nebylo špatné prozkoumat i jiné druhy Kevlarů a vzájemně jejich vlastnosti porovnat.

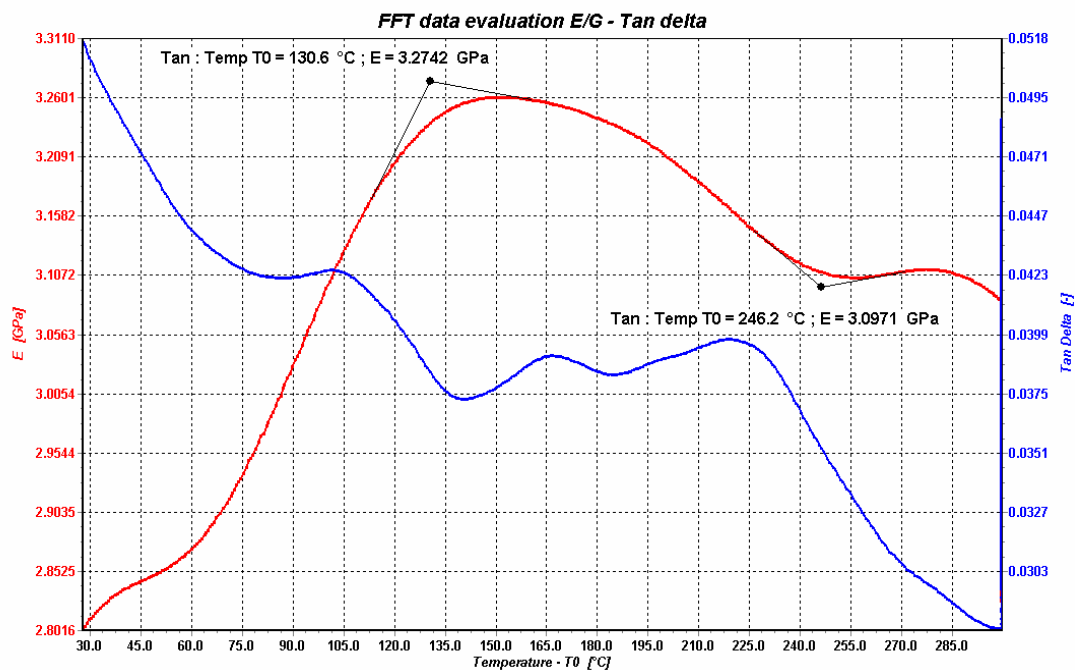
Literatura:

- [1] Militký, J.: Textilní vlákna. TU Liberec, 2002
- [2] Norma ČSN EN ISO 5079: Textilie. Vlákná. Zjišťování pevnosti a tažnosti jednotlivých vláken při přetrhu.
- [3] Norma ČSN EN ISO 2062: Textilie. Nitě na návinech. Zjišťování pevnosti a tažnosti jednotlivých nití při přetrhu.
- [4] Košková,B.: Struktura a vlastnosti vláken. TUL Liberec, 1989
- [5] Vaníček, Termické vlastnosti
- [6] Košková.: Textilní kompozity, Přednášky TUL Liberec, 2000
- [7] Mleziva,J., Šňupáček,J.: Polymery. Sobotáles, Praha 2000
- [8] Bunsell,A.R: Composite Materiále Series 2-Materials; Elsevier science Publisher, New York, 1988
- [9] Tescan s.r.o., www.tescan.com
- [10] Firma DuPont, www2.dupont.com
- [11] Chemie pro 1. ročník SF, TUL Liberec
- [12] Krempaský, J.: Fyzika, Alfa SNTL, Bratislava, 1987
- [13] Manuál přístroje Atlas UVCON
- [14] Manuál přístroje DMA DX04T

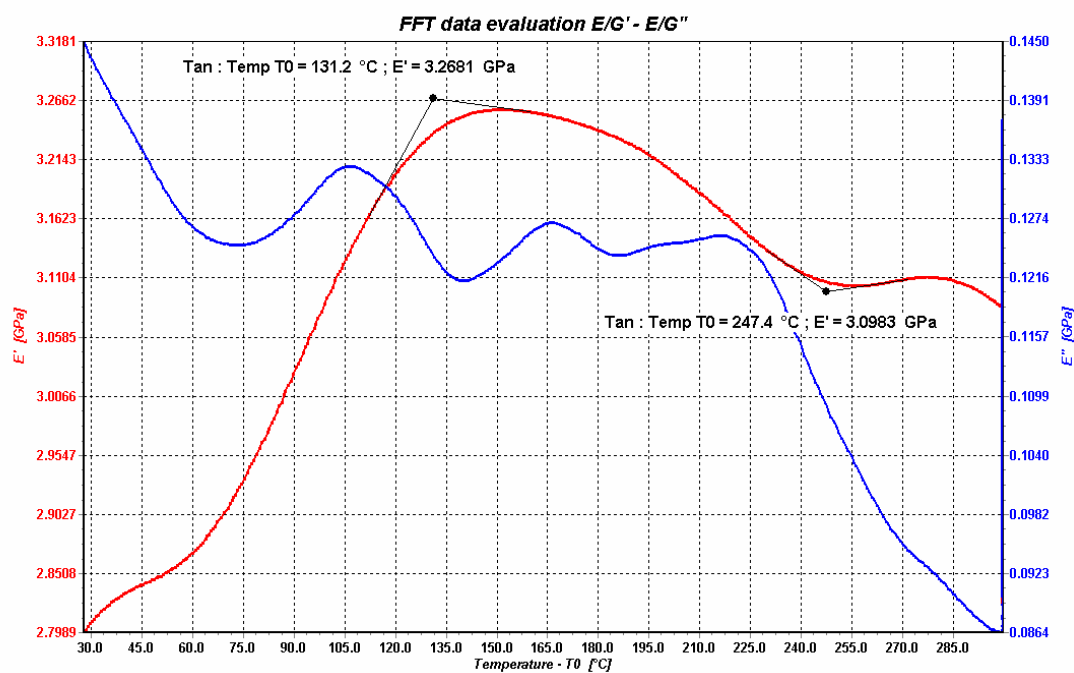
Seznam příloh:

1. Ukázky křivek modulů jednotlivých měření na DMA

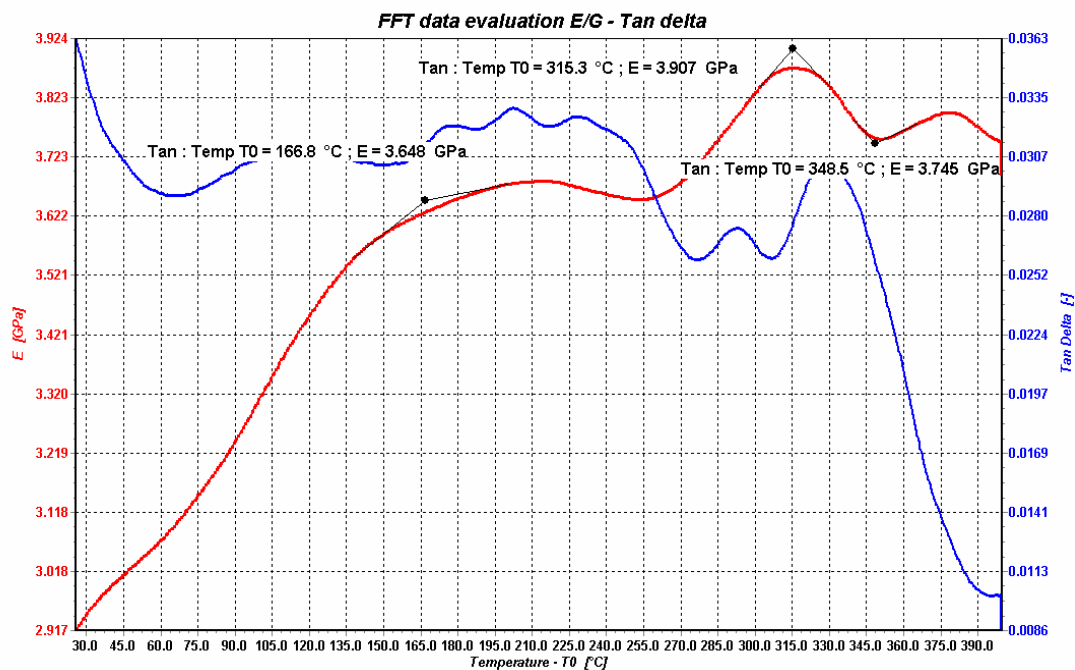
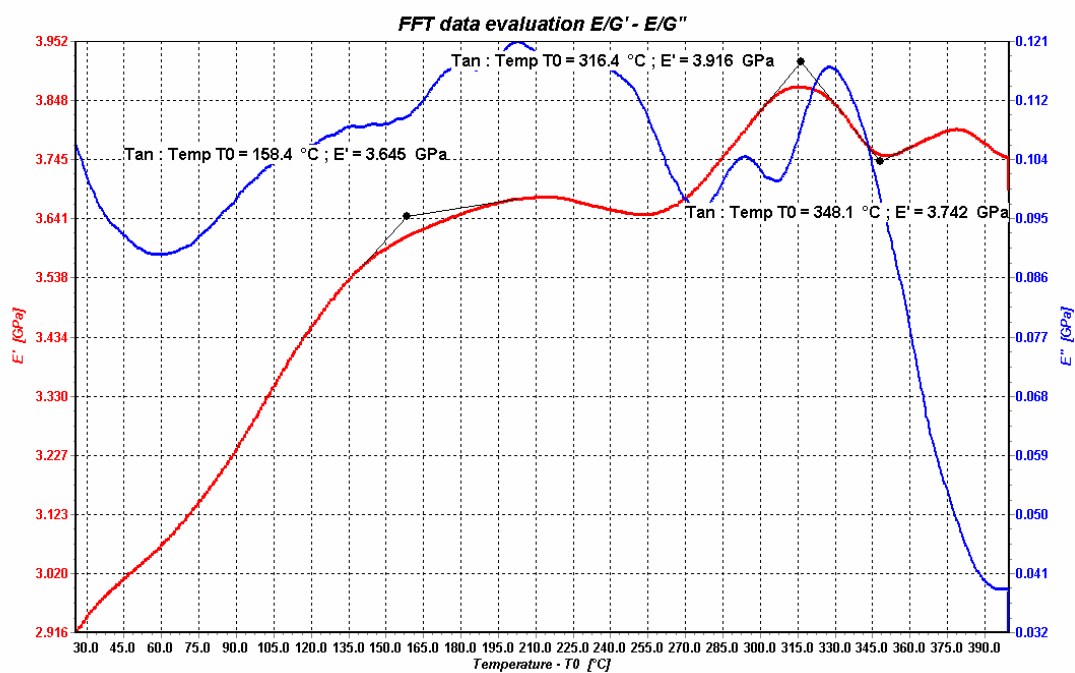
Obrázek 62: Vliv frekvence na modul pružnosti E a činitel ztrát $\tan \delta$ (10Hz), způsob SineObrázek 63: Vliv frekvence na reálnou E' a imaginární složku modul pružnosti E'' (10Hz), způsob Sine

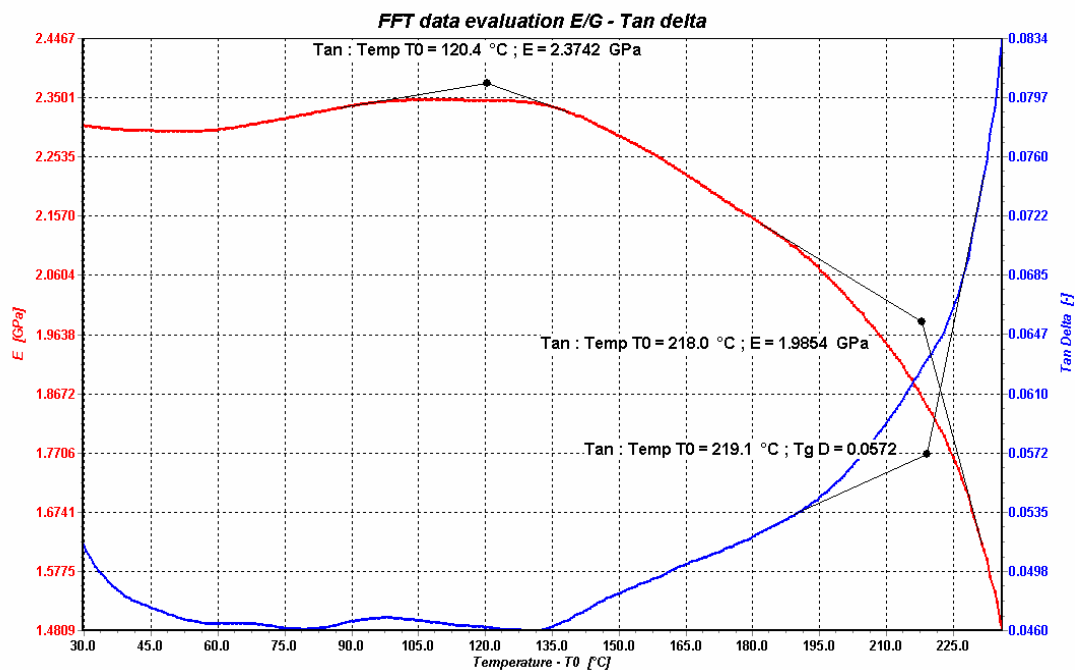


Obrázek 64: Vliv frekvence na modul pružnosti E a činitel ztrát $\tan \delta$ (10Hz), způsob Multi

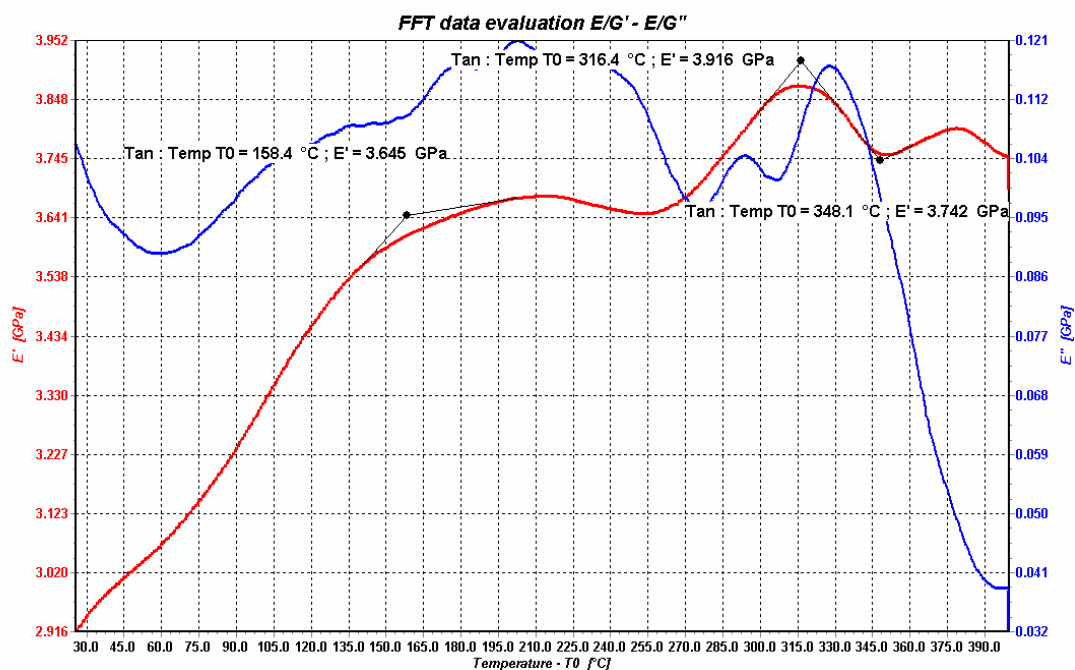


Obrázek 65: Vliv frekvence na reálnou E' a imaginární složku modul pružnosti E'' (10Hz), způsob Sine

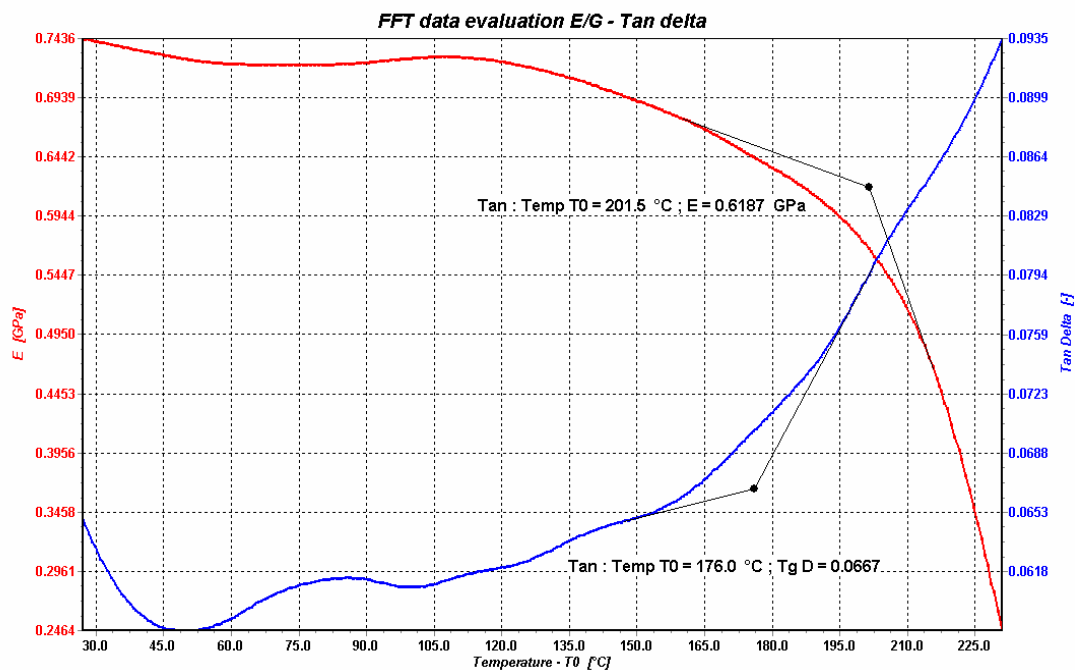
Obrázek 66: Vliv UV-záření na modul pružnosti E a činitel ztrát $\tan \delta$ (10Hz), 2dnyObrázek 67: Vliv UV-záření na reálnou E' a imaginární složku modul pružnosti E'' (10Hz), 2dny



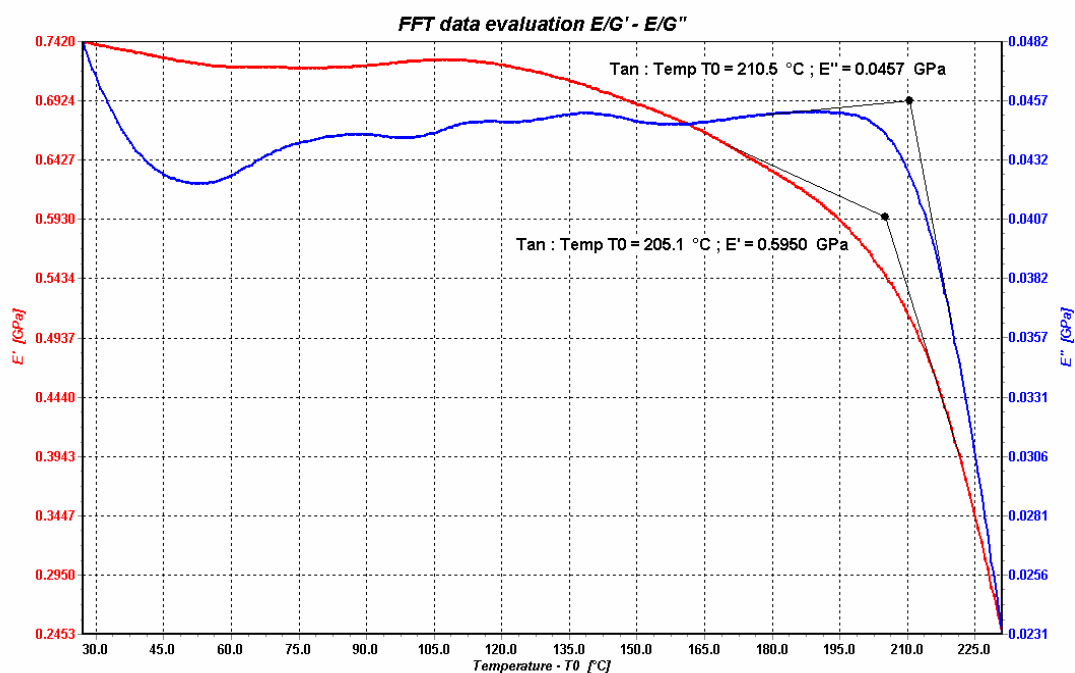
Obrázek 68: Vliv chlornanu sodného (5,56 g/l) na modul pružnosti E a činitel ztrát $\tan \delta$ (1 Hz), 2dny



Obrázek 69: Vliv chlornanu sodného (5,56 g/l) na reálnou E' a imaginární složku modul pružnosti E'' (1 Hz), 2dny



Obrázek 70: Vliv chlornanu sodného (2,63 g/l) na modul pružnosti E a čísel ztrát $\tan \delta$ (1Hz), 2dny



Obrázek 71: Vliv chlornanu sodného (2,63 g/l) na reálnou E' a imaginární složku modul pružnosti E'' (1Hz), 2dny